

**SYNTHESEN UND STEREOCHEMIE
EINIGER NAPHTHALINOPHANE**

von
Hans Gottfried Holzmann
aus Bamberg

SYNTHESEN UND STEREOCHEMIE EINIGER NAPHTHALINOPHANE

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg**

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Hans Gottfried Holzmann

aus Bamberg

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juni 1980

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann

Zweitberichterstatter: Privat-Dozent Dr. F. Dickert

Meiner verehrten Kollegin
Hildegard Hamm-Brücher
gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546215_0040

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich
herzlich für das große Interesse an dieser
Arbeit und die ständige Unterstützung
durch Anregungen und Diskussionen

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von August 1976 bis Juni 1979 am Institut
für Organische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg

Mein Dank gilt ferner allen Angehörigen des
Instituts für Organische Chemie, die mir durch
Anfertigung von Spektren und C,H - Analysen
geholfen haben.

Insbesondere danke ich Frau I. Meloch und
Herrn J. Güntner für die Aufnahme der Kernresonanz -
Spektren bzw. Massenspektren.

INHALTSVERZEICHNIS

<u>A.</u>	<u>Einleitung</u>	Seite
1.	Nomenklatur der Phane.....	1
<u>B.</u>	<u>Allgemeiner Teil</u>	
1.	Einflüsse für die Ringbildung.....	2
2.	<u>Einige Beispiele für die Ringbildung</u>	
2.1.	Die Wurtz- Reaktion.....	3
2.2.	Ringschluß mit Bisalkyildenphosphoranen.....	5
2.3.	Darstellung über cyclische Thioether.....	6
2.4.	Mechanismus der Ramberg-Bäcklund- Reaktion.....	7
<u>C.</u>	<u>Spezieller Teil</u>	
1.	Versuche zur Darstellung von [2.0.2.0] (2,2') Naphthalinophan.....	12
1.1.	Versuche zur Darstellung von 2,2'Bis (mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl.....	13
1.1.1.	Das 1-Thia(3,4,5,6) dinaphtho-cycloheptadien..	13
1.2.	Das 2,2'Bis(mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl....	17
1.3.	Das 4.5.6.7. Dinaphtho1,2-dithia -cyclo- octadien.....	19
1.3.1.	Spektroskopische Untersuchungen.....	21
2.	Das 2,19.Dithia[3.0.3.0.] (2,2')Naphthalino- phan.....	24
2.1.	Darstellung.....	24
2.2.	Struktur der Thioether.....	26
2.3.	Eigenschaften.....	27
3.	Sulfone.....	29
3.1.	Eigenschaften.....	30

4.	Das Tetranaphtho [a,c,g,i] cyclododecen.....	31
4.1.	Darstellung.....	36
4.2.	Eigenschaften.....	37
5.	Das [2.0.2.0.] (2,2') Naphthalinophan.....	38
5.1.	Darstellung.....	39
5.2.	Eigenschaften.....	39
6.	Strukturzuordnung durch optisch aktive Verbindungen.....	41
6.1.	Optische Isomerie durch Behinderung der Drehbarkeit.....	42
7.	Darstellung der optisch aktiven Verbindungen.....	45
7.1.	(-) 2,2'Bis(brommethyl) 1,1'dinaphthyl.....	45
7.2.	(-) 2,2'Bis(mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl.....	49
7.3.	Der optisch aktive cyclische Thioether.....	49
7.4.	Struktur der Thioether und ihrer Folgeprodukte...	51
7.5.	Die Folgeprodukte der Thioether.....	54
8.	Chromatographische Racematspaltung.....	58
8.1.	Versuche zur chromatographischen Racematspaltung.	60
8.2.	Racemisierungsversuche.....	63
9.	Versuche zur thermischen Isomerisierung.....	67
D.	Experimenteller Teil.....	68
E.	Zusammenfassung.....	85
	Literaturverzeichnis.....	88

A. EINLEITUNG

Überbrückte aromatische Verbindungen finden in der Forschung immer mehr Bedeutung, vor allem wegen ihrer Stereochemie und der damit verbundenen theoretischen Fragen.

Gegen ihrer Eigenständigkeit hat sich auch die Bezeichnung "Phane" durchgesetzt.

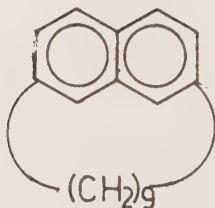
1. Nomenklatur der Phane ¹⁾

Nach den Grundregeln der Phan - Nomenklatur gibt man zunächst die Anzahl der Brückenglieder [z. B. 9 in (1)] zwischen den Brückenkopf-Atomen des aromatischen Ringes [2,7 in (1)] in eckige Klammern gestellt an.

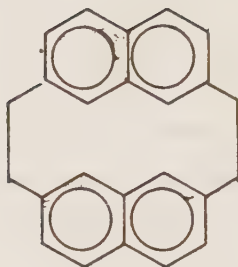
Danach werden — zwischen runden Klammern — die Brückenkopfpositionen nach der IUPAC - Bezifferung des aromatischen Kernes wiedergegeben. Darauf folgt der IUPAC - Name des aromatischen Kernes, an den — unter Einfügung des Buchstabens - o - das Suffix -phan gehängt wird.

(1) heißt demnach [9] (2,7), Naphthalinophan.

Nur bei überbrückten Benzolkernen wird aus historischen Gründen eine Ausnahme gemacht. Sie heißen Ortho- , Meta- , oder Paracyclophane. (2) heißt [2.2] (2,7) Naphthalinophan.



(1)



(2)

B. ALLGEMEINER TEIL

1. Einflüsse für die Ringbildung.

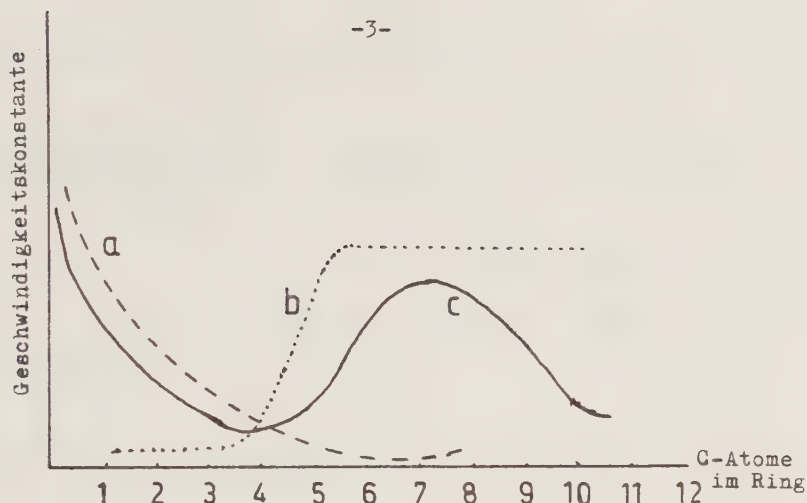
Die Geschwindigkeit der Ringbildung ist nicht allein von der Aktivierungsenergie bzw. Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$, sondern ganz wesentlich von der Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ abhängig.²⁾ Die Annäherung der Kettenenden, die zur Ringbildung führt stellt nämlich einen sehr unwahrscheinlichen Prozeß dar.

Die Eyring'sche Beziehung für die Geschwindigkeitskonstante lautet:

$$k = \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{+\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

(k bedeutet hier die Boltzmann - konstante, h das Planck'sche Wirkungsquantum)

Wenn man das Zusammenwirken der Wahrscheinlichkeit und der Spannung berücksichtigt, ergibt sich folgendes Schema³⁾.



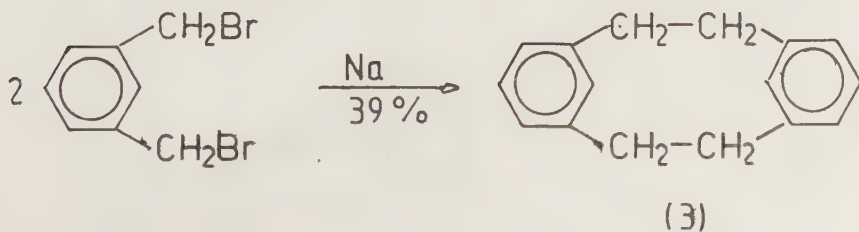
- kurve a: Wahrscheinlichkeitsfaktor
 b: Spannungsfaktor
 ——— c: tatsächliche relative Bildungs-
 leichtigkeit

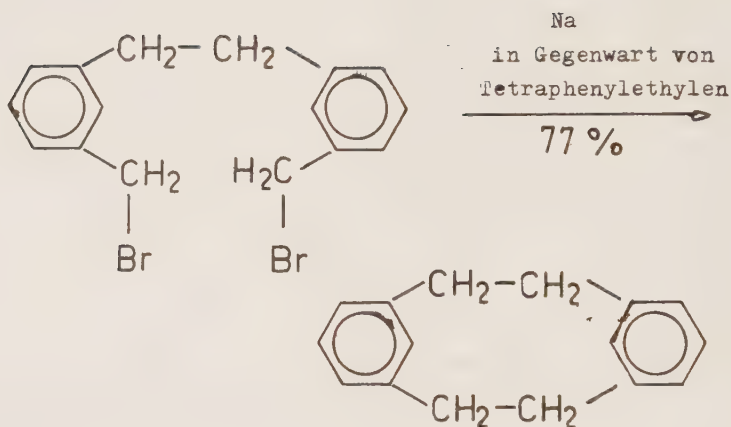
2. Einige Beispiele für Phan- Synthesen

2.1. Die Wurtz - Reaktion

Die Wurtz - Reaktion führt im allgemeinen nur bei Halogeniden des Benzyltyps zum Erfolg.

Besonders gut gelingt es [2.2] Methacyclophan zu synthetisieren.⁴⁾
 (3)

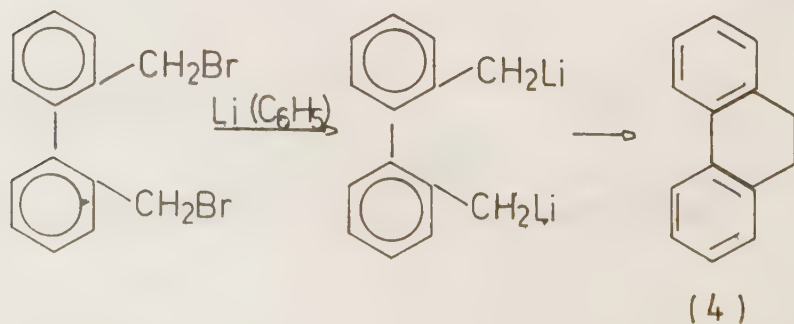




Ersetzt man das Na durch Lithiumphenyl ändert sich am Mechanismus der Reaktion nichts. In beiden Fällen läuft die Reaktion über metallisierte Zwischenstufen. Nur können durch Lithiumphenyl in vielen Fällen die Ausbeuten verbessert werden.⁵⁾

Allerdings sind auch intramolekulare Reaktionen zu beobachten, wenn das Endprodukt sich als stabiler und wahrscheinlicher erweist, als der intermolekular zu bildende Ring.

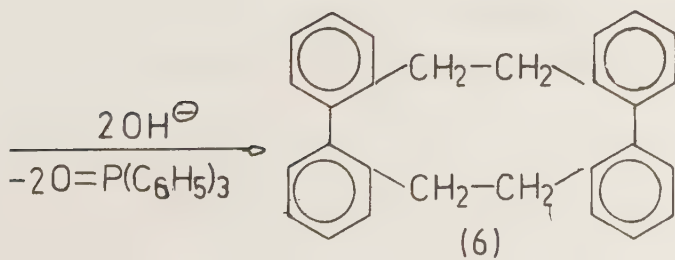
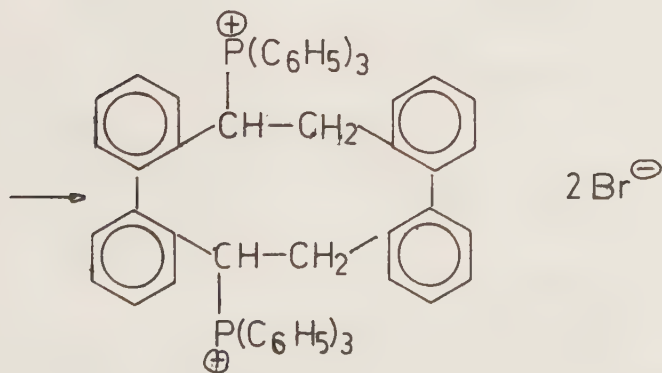
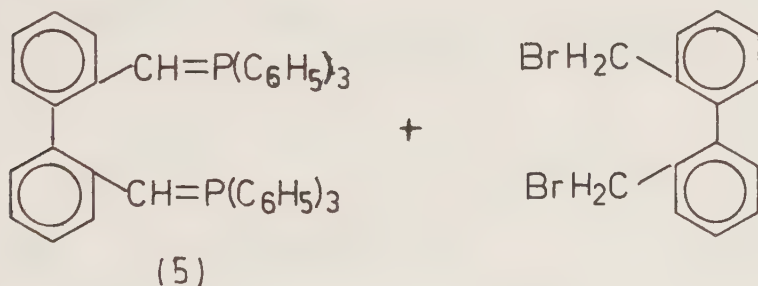
So liefert 2,2'-Bis (bromomethyl) 1,1'-diphenyl mit $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 9,10 Dihydrophenanthren (4)



2.2. Ringschluß mit Bisalkylidenphosphoranen

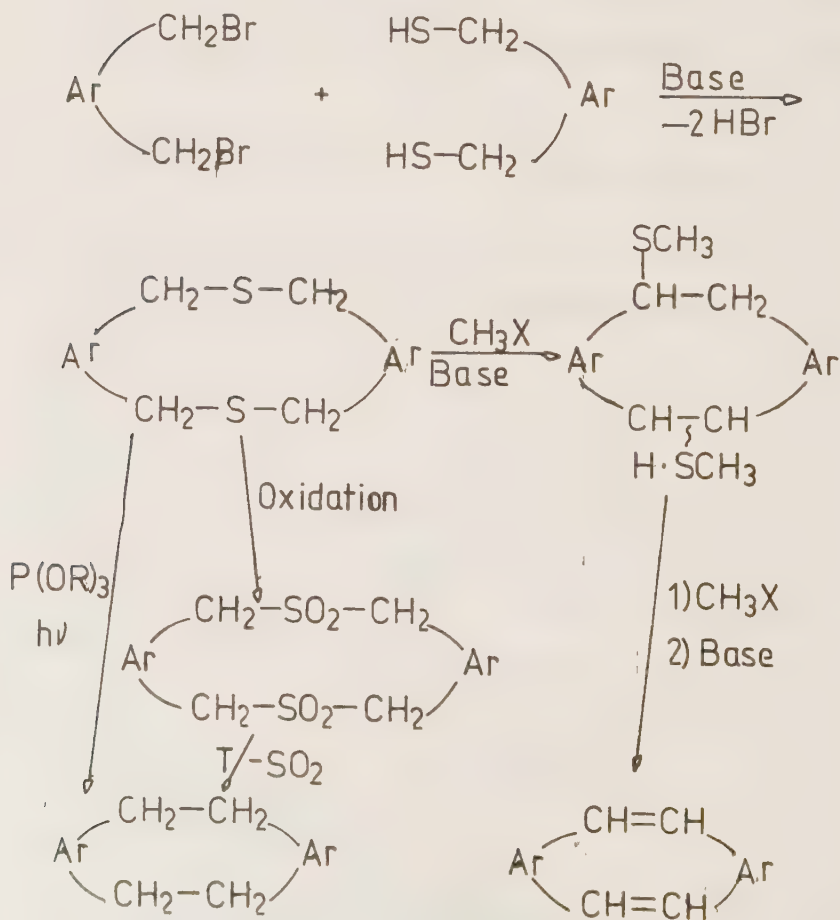
Eine Reihe cyclische Verbindungen, die sonst nur schwer zugänglich sind, konnten über Phosphorylide sehr bequem dargestellt werden. ⁶⁾

So entsteht aus Diphenyl 2,2' bis (methylentriphenylphosphoran) (5) mit 2,2' Di(brommethyl) 1,1' diphenyl über ein Phosphoniumsalz nach alkalischer Verseifung zu 50 % [2.0.2.0] ortho - cyclophan. (6)



2.3. Darstellung über Thioether

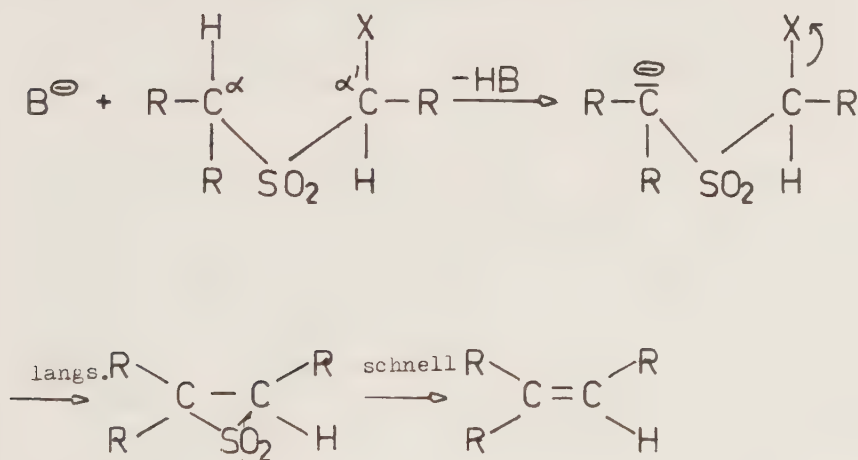
Als günstig zur Darstellung von Ringsystemen, speziell von Cyclophanen, hat sich in der letzten Zeit der Weg über cyclische Thioether mit anschließender Ringverengung unter Extrusion des Schwefels erwiesen. ^{7,8,9)}



Eine sehr elegante Methode zur Umwandlung der C - S - C Gruppe in eine C = C Doppelbindung stellt die Ramberg - Bäcklund - Reaktion dar.^{10, 11)}

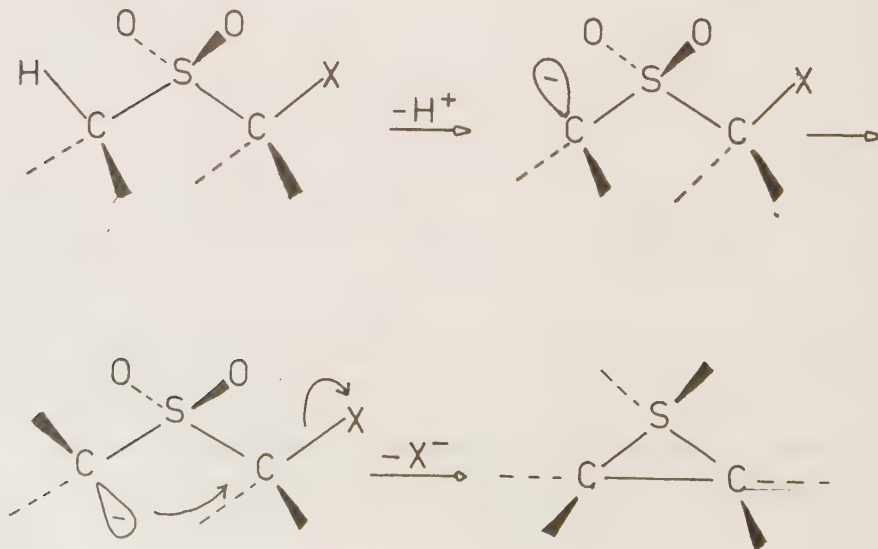
Nach einer Variante von Meyers^{12, 13)} bei der Sulfone vom Typ $\text{Ar} - \text{CH}_2 - \text{SO}_2 - \text{CH}_2 - \text{Ar}$ mit einem Gemisch von CCl_4 , tert. - Butanol und festem KOH behandelt werden, lassen sich Halogenierung und HX/SO_2 Abspaltung in einem Schritt durchführen.

2.4. Mechanismus der Ramberg - Bäcklund - Reaktion.

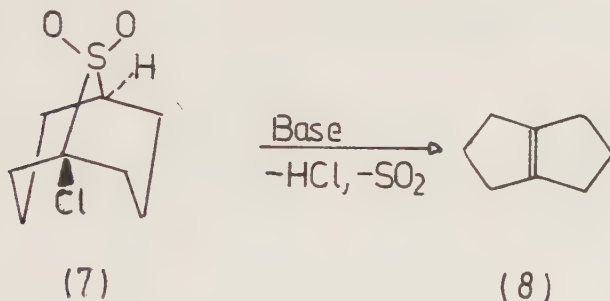


Die Reaktion wird durch schnelle reversible Abspaltung eines protons eingeleitet. Deuteriumsmarkierungsversuche haben ergeben, daß die Carbanionbildung sowohl in α , als auch in α' Position zur SO_2 - Gruppe eintritt.

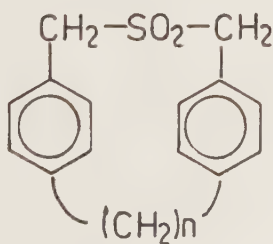
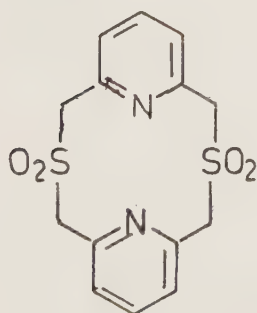
Eine Möglichkeit zur Weiterreaktion ergibt sich aber nur für das α - Anion. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt verdrängt das α - Halosulfonylcarbanion intramolekular in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ - Reaktion das Halogen und bildet ein Episulfon, welches unter den Reaktionsbedingungen nicht faßbar ist und in ein Alken und SO_2 zerfällt. Die Stereochemie wird im allgemeinen durch die Episulfonbildung bestimmt. Daß eine 1,3 - Eliminierung stattfinden kann, stellt ganz definierte Ansprüche an die Molekülkonformation. Das abzuspaltenes Proton und das austretende Halogenid müssen in Bezug auf die SO_2 - Gruppe eine W - Konformation einnehmen.¹⁴⁾ Proton und Halogen sind von den Sauerstoffatomen der Sulfongruppe flankiert. Die HX - Abspaltung verläuft unter doppelter Inversion.^{15,16)}



Diese stereochemischen Voraussetzungen spiegeln sich im Reaktionsverhalten cyclischer Sulfone wieder; So läßt sich z. B. der Bicyclus (7), in dem die W - Konformation durch das Molekülgerüst vorgegeben ist, in 81 % Ausbeute in den Kohlenwasserstoff (8) überführen.^{17,18)}

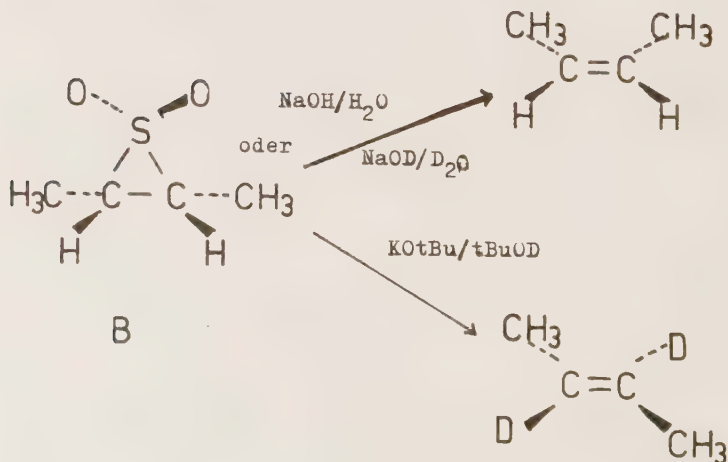
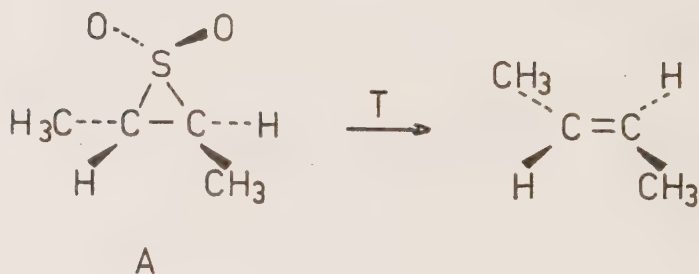


Dagegen scheiterten die Versuche, aus den Verbindungen (9)¹⁹⁾ und (10)²⁰⁾ die entsprechenden Cyclophane darzustellen offensichtlich daran, daß es den Molekülen nicht möglich ist, die zur 1,3 - Eliminierung nötige W - Konformation einzunehmen.



Mit steigender Ringgröße wächst jedoch die konformative Beweglichkeit, so daß sich aus den Sulfonen (11) die Cyclophane in 18 - 52 % Ausbeute synthetisieren ließen.^{20,21)}

Der dritte Schritt, der Zerfall des Episulfons, verläuft im allgemeinen stereospezifisch.



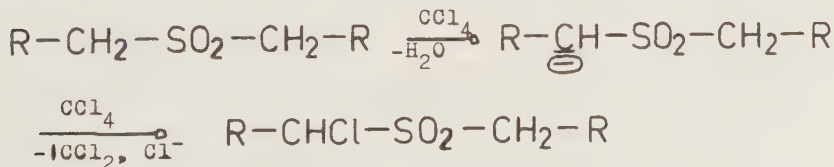
Mit NaOD/D₂O trat bei B kein H/D - Austausch vor dem Zerfall des Episulfons ein.

Anders liegen die Verhältnisse bei Einwirkung starker Basen. Führt man die Zerlegung von B in Gegenwart von KO-ter-Butanol in ter-BuOD durch, so erhält man überwiegend das di-deuterte E-Olefin. Die α-H-Atome epimerisieren vor dem Zerfall und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen cis- und trans-Episulfonen ein.

Ist die Acidität der α-Protonen durch Substituenten z. B. Phenylgruppen erhöht, so genügen bereits schwächere Basen zur Epimerisierung. Dies ist auch der Grund, daß sich unter den stark basischen Bedingungen der Variante von Meyers aus den Sulfonen vom Typ Ar-CH₂-SO₂-CH₂-Ar (Ar = C₆H₅; C₅H₅N^{12,13,19}) ausschließlich das E-Olefin bildet.

Bei der Methode von Meyers muß noch die Chlorierung des Sulfons betrachtet werden.

Man nimmt an, daß sich zunächst ein α-Sulfonylcarbanion bildet, welches dann durch CCl₄ halogenisiert wird.



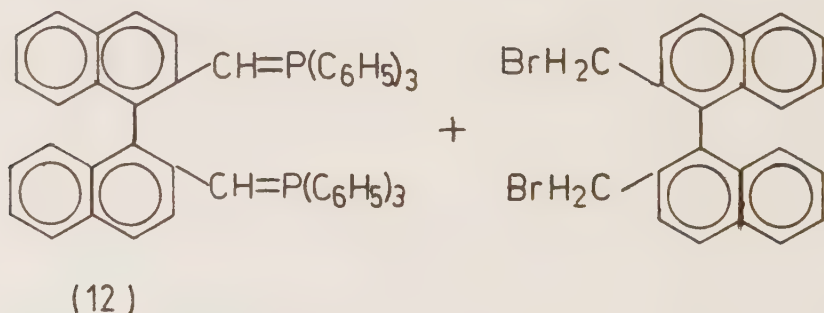
Die Chlorierung ist hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die anschließende 1,3-Eliminierung erfolgt schnell, daß keine Zweifach-Chlorierung eintritt.

C. SPEZIELLER TEIL

1. Versuche zur Darstellung von [2.0.2.0.] (2,2') Naphthalinophan

Zur Darstellung von [2.0.2.0.] (2,2') Naphthalinophan ist die Methode über Phosphorylide einen Ringschluß zu erreichen ungeeignet.

Stellt man aus 2,2'-Bis(brommethyl) 1,1'-dinaphthyl mit Triphenylphosphin das entsprechende Bisphosphoniumsalz, und daraus mit Natriumhexamethyldisilazid das Bisyldid (12) her und setzt es mit 2,2'-Bis(brommethyl) 1,1'-dinaphthyl um, so erhält man keine Reaktion.



—→ keine Reaktion

Die Umsetzung wurde in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Benzol, Tetrahydrofuran und Toluol durchgeführt.

Auch wurden Reaktionstemperaturen von 40°C bis 100 °C angewandt. Das Ergebnis war immer das gleiche. Selbst nach einer Reaktionszeit von 21 Tagen trat keine Farbaufhellung der tiefroten Bisylidlösung auf.

Die Gründe dafür dürften darin zu suchen sein, daß die Dinaphthylachse wegen der Wechselwirkung der H - Atome in 8 und 8'- Stellung gegenüber der biphenylachse erheblich an freier Drehbarkeit eingeübt hat. Dies ergibt sich auch aus der hohen Stabilität optisch aktiver Dinaphthylderivate.^{22,23)} Der Ringschluß ist sterisch behindert.

1.1. Versuche zur Darstellung von 2,2'-Bis(mercaptomethyl)-1,1'-dinaphthyl.

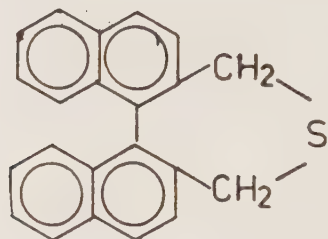
1.1.1. 1- Thia(3,4,5,6) dinaphtho-cycloheptadien

Es wurde daher versucht, das [2.0.2.0.] (2,2') Naphthalinophan über einen cyclischen Thioether und anschließender Extrusion des Schwefels herzustellen.

Stellt man aus 2,2'-Bis (brommethyl) 1,1'-dinaphthyl und Thioharnstoff das entsprechende Bisisothiuroniumsalz dar, so fällt sofort eine kristalline Substanz aus, die sich als

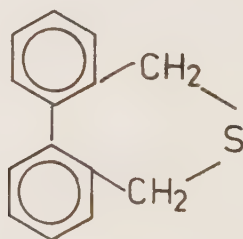
1- Thia(3,4,5,6) dinaphtho- cycloheptadien $\equiv$ 2-Thia [3.0.] (2,2')-naphthalinophan identifizieren läßt.(13)

Die zu erwartende Bismercaptoverbindung entsteht nicht.



(13)

A. Lüttringhaus et al. konnten beim Versuch, das aus dem 2,2 Bis (brommethyl) 1,1'diphenyl resultierende Bisisothiuroniumsalz zu verseifen, den analogen Vorgang beobachten, und erhielten das entsprechende 1- Thia(3,4,5,6) dibenzo-cycloheptadien (14).



(14)

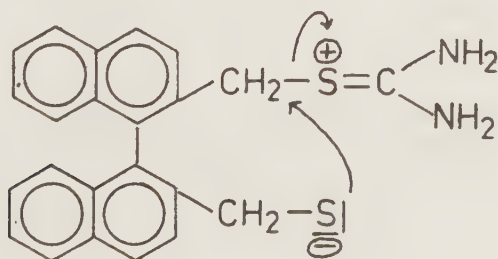
Aus diesem Grund stellten A. Lüttringhaus et al. das 2,2'Bis(mercaptomethyl)1,1'diphenyl durch Verseifen des entsprechenden Dithioacetat her, und erreichten eine Ausbeute von 59,5 % ihrer gewünschten Mercaptoverbindung.²⁴⁾

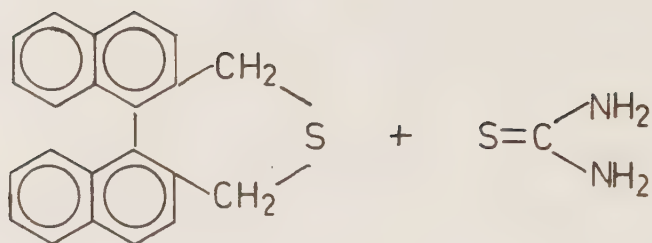
Im Arbeitskreis von H.J. Bestmann wurde jedoch gezeigt, daß man das 2,2'Bis(mercaptomethyl) 1,1'diphenyl durch Verseifen des Bisisothiuroniumsalzes mit einer Ausbeute von annähernd 70 % erhalten kann, während zu etwa 30 % das 1- Thia(3,4,5,6) - dibenzo-cycloheptadien (14) entsteht.²⁵⁾

Beim Versuch 2,2'Bis(mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl aus dem Bisisothiuroniumsalz des 2,2'Bis(brommethyl) 1,1'dinaphthyl durch Verseifen mit NaOH zu gewinnen entsteht jedoch zu etwa 90 % das 1- Thia(3,4,5,6) dinaphtho-cycloheptadien.(13)

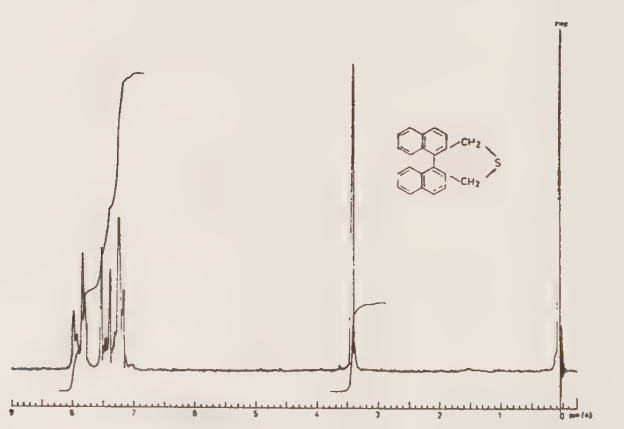
I.Shanak und E.D. Bergmann stellten das 1,2-Dimethyl(4,5) bis-(mercaptomethyl)benzol her , indem sie das Bisisothiuroniumsalz nicht mit NaOH, sondern mit NH_3 cc. verseiften.²⁶⁾

Wendet man diese Methode auf das aus 2,2'Bis (brommethyl) 1,1'-dinaphthyl erhaltene Bisisothiuroniumsalz an, so entsteht nahezu quantitativ 1- Thia(3,4,5,6) dinaphtho-cycloheptadien.(13) Die Gründe dürften darin zu suchen sein, daß Verseifung zunächst in einer langsamen Stufe erfolgt, während die darauffolgende Ringschlußreaktion sehr schnell abläuft, da sie sterisch begünstigt ist.





(13)



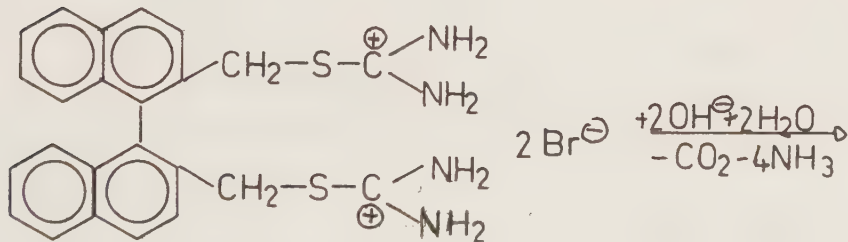
$^1\text{H-NMR}$ - Spektrum des 1- Thia(3,4,5,6)dinaphtho-
cycloheptadien in CDCl_3

Eigenschaften:

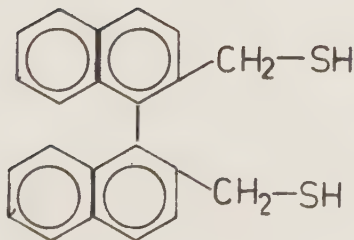
Beim 1-Thia(3,4,5,6) dinaphtho-cycloheptadien handelt es sich um farblose Kristalle, die sich aus Benzol umkristallisieren lassen und einen Schmp. von 220°C aufweisen.

1.2. 2,2'Bis (mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl

Wenn es zutrifft, daß die Verseifung des Bisisothiuroniumsalzes in Stufen langsamer Schritte erfolgt, so daß nach der Verseifung der ersten Stufe aus sterischen Gründen die Ringschlußreaktion schnell erfolgt, müßte die Mercaptanbildung dadurch zu erreichen sein, daß man den Verseifungsprozeß beschleunigt. Dies sollte sich bei höheren Temperaturen und Basenüberschuß erreichen lassen.



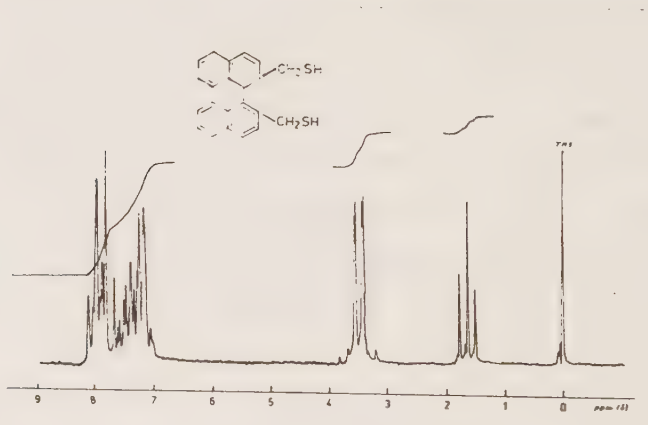
(16)



(15)

Diese Vermutung wurde bestätigt.

Läßt man nämlich das Bisisothiuroniumsalz (16) in Isopropanol gelöst, langsam zu siedender Naronlauge tropfen, wird die Ringschlußreaktion stark zurückgedrängt. Es entsteht zu etwa 50 % das gewünschte 2,2'Bis(mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl (15)



^1H -NMR- Spektrum des 2,2' Bis(mercaptomethyl) -
1,1' dinaphthyl in CDCl_3

Eigenschaften:

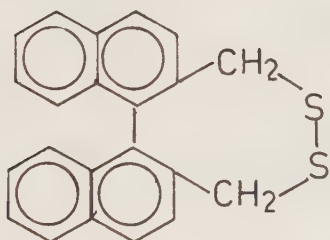
2,2'Bis(mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl ist eine farblose, kristalline Substanz, mit einem Schmp. von 97°C . Sie läßt sich aus Isopropanol umkristallisieren und ist nahezu geruchlos. An der Luft ist sie relativ beständig. Nach Wochen erfolgt jedoch teilweise Oxidation zum Disulfid.

Die leichte Oxidierbarkeit mit FeCl_3 war auch der Grund, das Oxidationsprodukt 4.5.6.7. Dinaphtho- 1,2 dithia cyclo-octadien näher zu untersuchen.

1.3 Das 4.5.6.7. Dinaphtho-1,2-dithia- cyclo-octadien

$\equiv$ 2,3 -Dithia [4.0.] (2,2') naphthalinophan

Das 2,2'Bis(mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl (15) läßt sich bequem zum 4.5.6.7. Dinaphtho- 1,2-dithia cyclo-octadien(17') oxidieren.

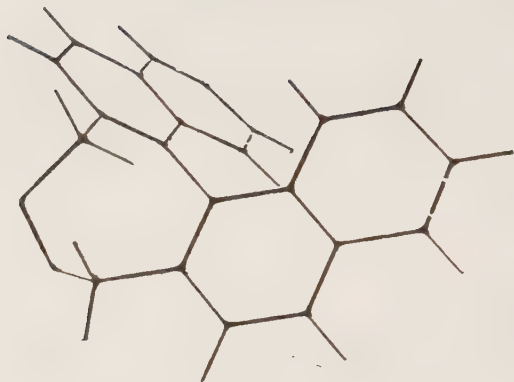


(17)

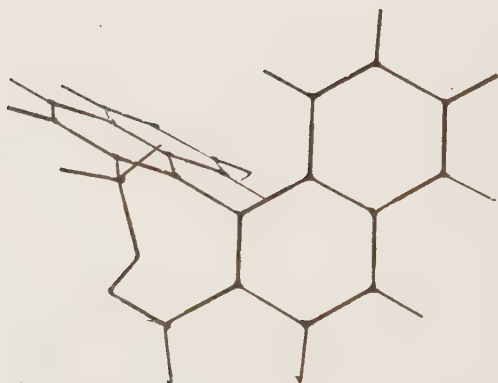
Dieses Molekül erregte insofern Interesse, weil es zwei Chiralitätselemente aufweist:

1. Die Binaphthylachse
2. Die Disulfidbrücke

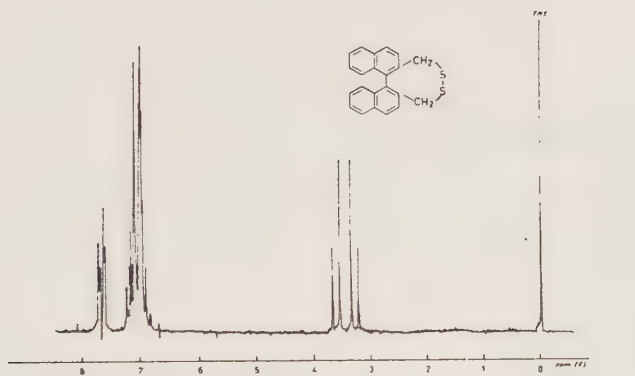
Zu erwarten sind demnach 4 Isomere, nämlich RR,SS,RS,SR, wobei RR,SS enantiomer zueinander sind, ebenso RS,SR. Demnach müßten wir, wenn man mit racemischen Ausgangsstoffen arbeitet das Racemat (SS,RR) und die Mesoform (RS,SR) erhalten.



Pseudosessel



Pseudowanne



¹H-NMR- Spektrum des 4.5.6.7. Dinaphtho-
1,2-dithia- cyclo-octadien in d₈-toluol

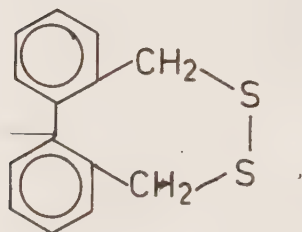
Würden beide Diastereoisomere auftreten müßte man zwei AB -Spektren der aliphatischen H-Atome erwarten.

1.3.1. Spektroskopische Untersuchungen

A. Lüttringhaus et al. konnten an zahlreichen Beispielen von cyclischen Disulfiden und Trisulfiden an Hand der Protonenresonanz - Spektren^{27,28,29)} die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ der Ringinversion berechnen.

Während in den allgemeinen Fällen die cyclischen 1,2- Disulfide der Ringgröße 6 bis 9 erst bei fast stets unter 0°C liegenden Temperaturen eine Aufspaltung charakteristischer CH₂ -Protonenresonanz und damit " Erstarren " der Konformation aufweisen, zeigt das ¹H- NMR- Spektrum von 4.5.6.7. Dibenzo- 1,2 -dithia- cyclo -octadien (17a) eine scharf ausgeprägte Aufspaltung der Methylenprotonen.

Man erhält ein deutliches AB-Spektrum, das bis 130°C untersucht wurde und keine wesentliche Veränderung erfährt.



(17a)

Auch im Falle des 4.5.6.7. Dinaphtho- 1,2-dithia-cyclo-octadiens (17) erhält man ein AB- Spektrum, das bis 110°C untersucht wurde und dabei unverändert bleibt.

Wendet man sich dem Modell zu, so sieht man, daß unter Beibehaltung der Konfiguration um die Binaphthylachse zwei Konformere, nämlich ein Pseudosessel und eine Pseudowanne existieren. Weiter ist dem Modell zu entnehmen, daß der Interplanarwinkel beim Pseudosessel für die Naphthylebenen 75° und für die C-S-S-C-Gruppe 60° beträgt.

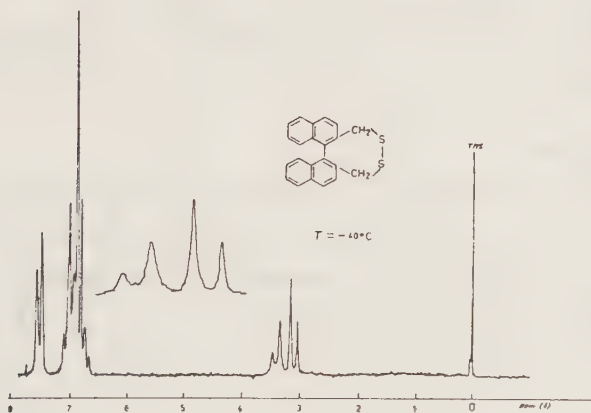
Bei der Pseudowanne beträgt der Interplanarwinkel der Naphthylebenen 90°, und der Winkel der C-S-S-C-Gruppe 100°. Dieser letztgenannte Wert ist das Energieminimum für Disulfide.

Andererseits ist die Verdrillung um die Binaphthylachse bei der Pseudosesselform größer und damit günstiger.

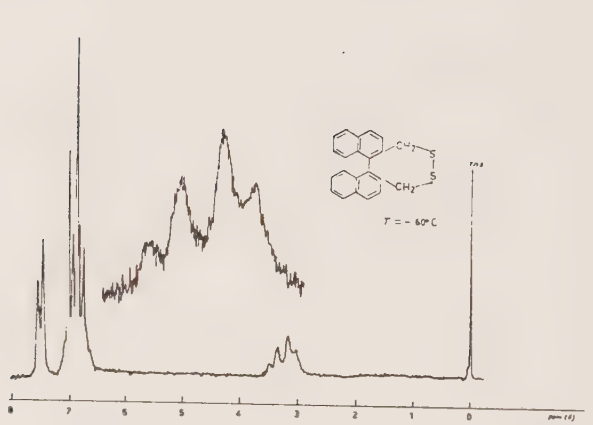
Es dürfte daher auszuschließen sein, daß eine der beiden Formen energetisch so begünstigt ist, daß die andere Konformation nicht existent wäre.

Das ^1H - NMR - Spektrum bei Raumtemperatur liefert ein deutlich ausgeprägtes AB- Spektrum der Methylenprotonen, was vermuten läßt, daß nur eine der beiden Diastereoisomeren erhalten wurde, oder aber, daß die Umlagerung schnell im Zeitbereich der NMR - Spektroskopie erfolgt, so daß ein ausgemitteltetes Spektrum entsteht.

Tieftemperaturmessungen lieferten auch keine weitere Aufspaltung. Bei -40°C werden die Signale zwar ungleich unscharf, aber eine Aufspaltung ist auch bei -80°C noch nicht zu beobachten.



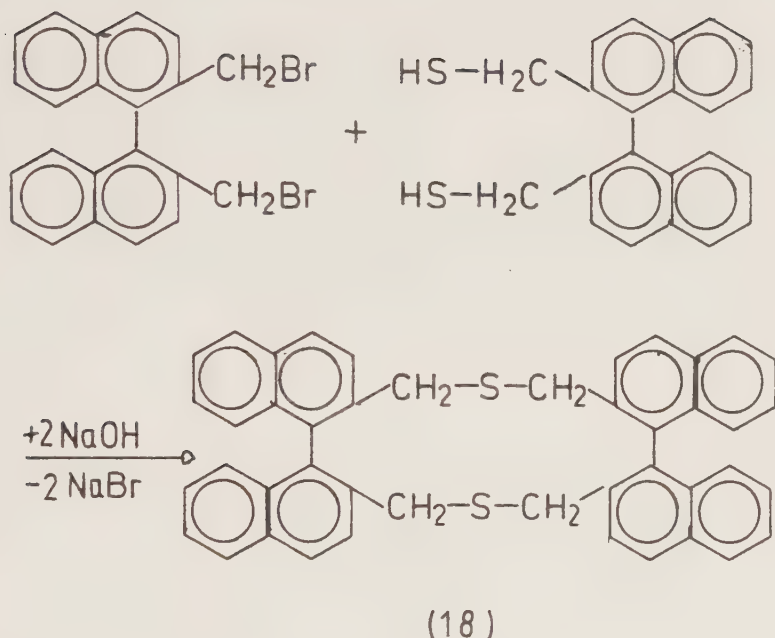
Bei tieferen Temperaturen war eine Messung nicht möglich, da die Substanz quantitativ aus dem Lösungsmittel d^8 - Toluol ausfällt.



2. Der cyclische Thioether 2,19- Dithia [3.0.3.0.] (2,2') Naphthalinophan

2.1. Darstellung

Setzt man 2,2'-Bis(brommethyl) 1,1'-dinaphthyl mit 2,2'-Bis-(mercaptomethyl) 1,1'-dinaphthyl in Gegenwart von NaOH in Ethanol nach dem Ziegler'schen Verdünnungsprinzip um, so erhält man den 14-gliedrigen Ring eines cyclischen Bisthioethers(18)



Der Thioether weist zwei Chiralitätselemente, nämlich die beiden Dinaphthylachsen auf.

Daher sind 4 Isomere zu erwarten:

Das Racemat RR, SS

Die Mesoform RS, SR

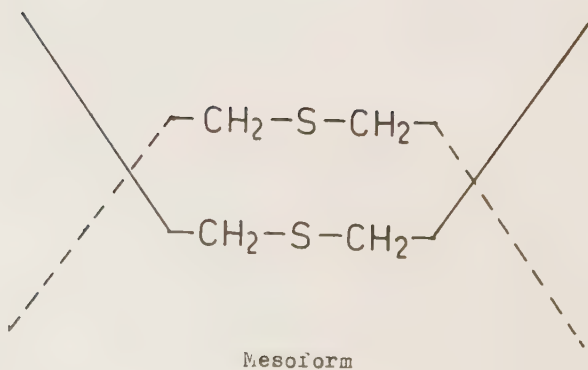
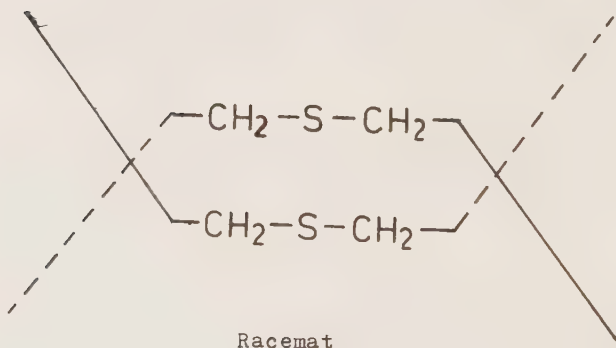
Wenn man den Ringschluß mit racemischen Dibrom- und Dimercapto-
verbindungen durchführt, müßten zwei Diastereoisomere, das
Racemat, und die Mesoform zu isolieren sein. Kristallisiert
man das Rohprodukt aus n-Butanol um, so erhält man tatsächlich
ein Isomerengemisch (18 a) / (18 b) im Verhältnis 1:2

Auf der Suche nach eine Trennungsmöglichkeit erwies sich die chromatographische Trennung an einer Kieselgelsäule mit dem Fließmittel Petrolether/Chloroform im Verhältnis 4:3 am geeignetsten.

Wie spätere Untersuchungen am optisch aktiven Ringsystem zeigen, handelt es sich bei (18a) um die Mesoform, bei (18b) um das Racemat.

2.2. Struktur der Thioether.

Die beiden Formen (Racemat und Mesoform) lassen sich in ihrer Struktur folgendermaßen darstellen.

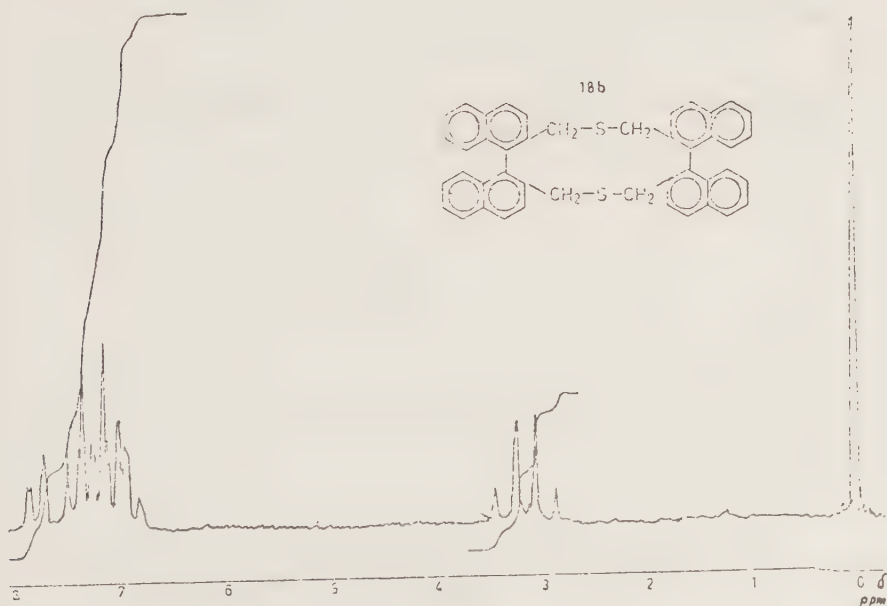


2.3. Eigenschaften

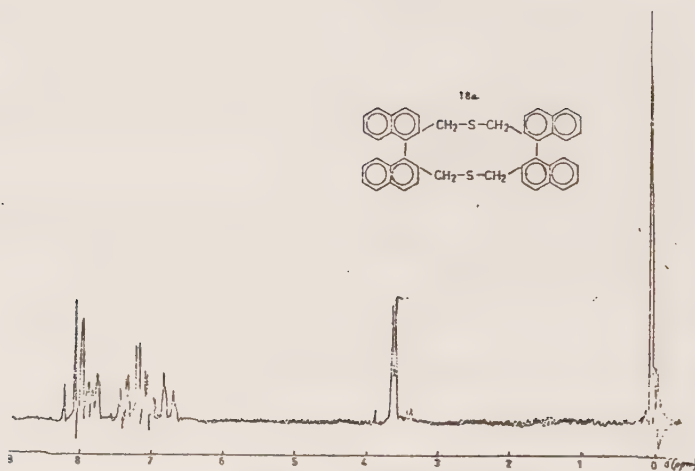
Nicht nur in ihren Schmelzpunkten unterscheiden sich die beiden Diastereoisomeren, sondern auch in ihren Protonenresonanz-Spektren.

Die Mesoform schmilzt bei 270°C unter Zersetzung, während sich das Racemat bei 264°C zersetzt.

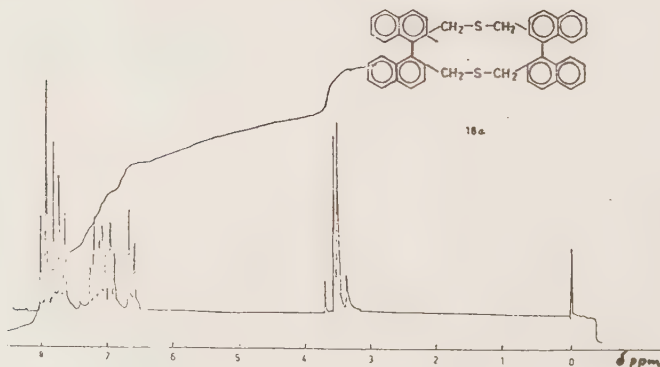
Im 60 MHz ^1H -NMR ist beim Racemat ein typisches AB-Spektrum der Methylenprotonen zu erkennen, während bei der Mesoform auf Grund der stärkeren Kopplung die äußeren Linien eine sehr geringe Intensität aufweisen. Erst das 100 MHz Spektrum weist auch hier ein typisches AB-Spektrum auf.



60 MHz ^1H - NMR - Spektrum des cyclischen Phioethers in CDCl_3
(Racemat)



60 MHz ^1H -NMR-Spektrum des cyclischen Thioethers in CDCl_3
(Mesoform)



100 MHz ^1H -NMR-Spektrum des cyclischen Thioethers in CDCl_3
(Mesoform)

3. Sulfone

Um den Schwefel aus dem cyclischen Thioether (18) zu extruieren bieten sich mehrere Möglichkeiten an.

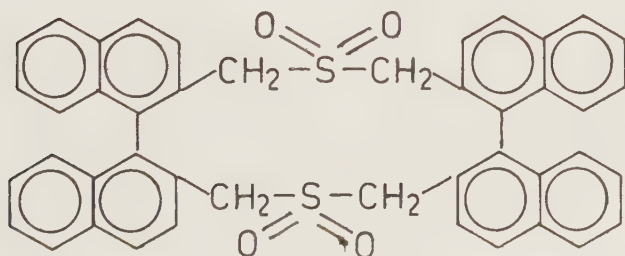
1. Die Photochemische Extrusion

2. Die Pyrolyse

Die Oxidation zum Disulfon und anschließender Ramberg - Bäcklund-Reaktion.

Um Isomerisierung durch energiereiche Strahlen oder hohe Temperaturen zu vermeiden wurden die diastereoisomeren Thioether mit m-Chlorperbenzoesäure bei 0°C zu den entsprechenden Disulfonen oxidiert, um sie anschließend der Ramberg - Bäcklund-Reaktion zu unterwerfen.

Man löst die Thioether (Racemat und Mesoform) in getrennten Ansätzen in Chloroform, kühlt auf 0°C und gibt m- Chlorperbenzoesäure hinzu. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch zwei Tage weitergerührt, wobei die Sulfone in etwa 95 % Ausbeute erhalten werden.



(19)

Auch hier unterscheiden sich die ^1H - NMR - Spektren nicht nur in der chemischen Verschiebung des Signals der Methylenprotonen, sondern auch in der Verschiebung der aromatischen Protonen.

Wahrscheinlich geht das AB- Spektrum auf Grund von Solvatisations-effekten in ein Singulett über.

Andere Lösungsmittel außer Chloroform kamen jedoch wegen der Schwerlöslichkeit der Sulfone (19) nicht in Frage.

3.1. Eigenschaften

Bei den Sulfonen handelt es sich um farblose, in Chloroform mäßig lösliche Kristalle.

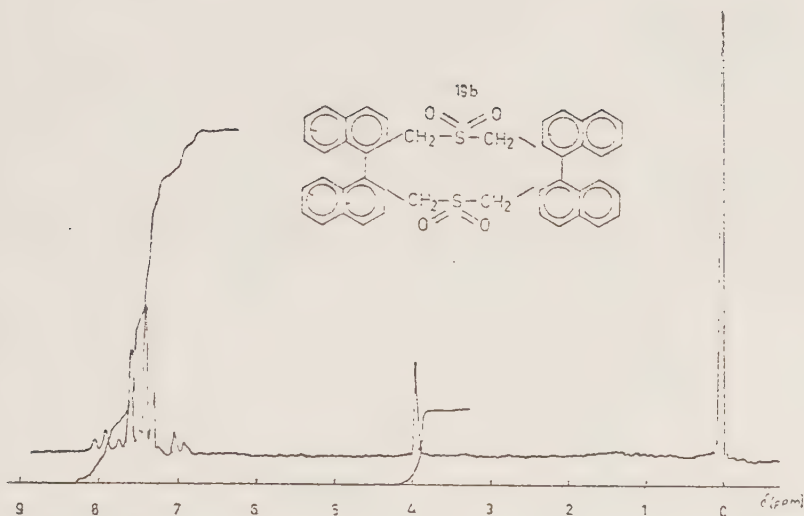
Das Racemat (19b) schmilzt unter Zersetzung bei $348-350^\circ\text{C}$.

Die Mesoform zersetzt sich bei $298-300^\circ\text{C}$.



60 MHz ^1H -NMR-Spektrum des Sulfons in CDCl_3

(Mesoform)



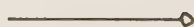
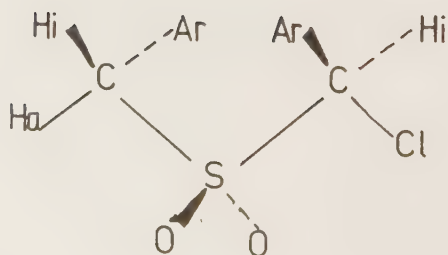
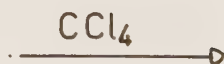
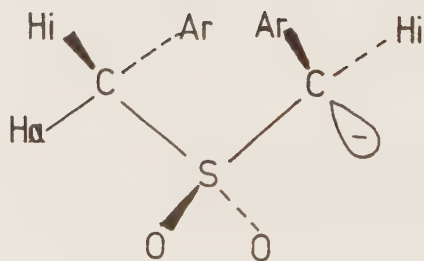
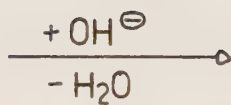
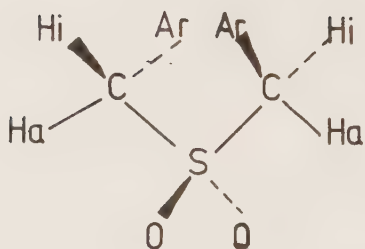
60 MHz ^1H -NMR-Spektrum des Sulfons in CDCl_3

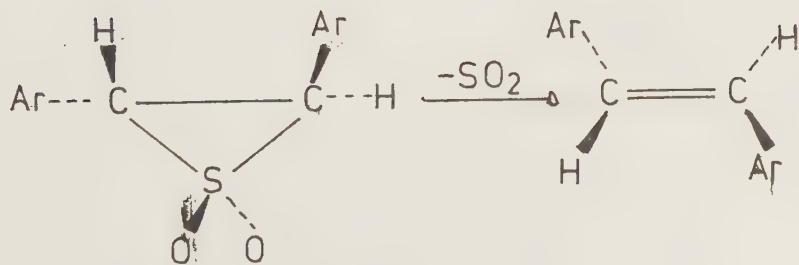
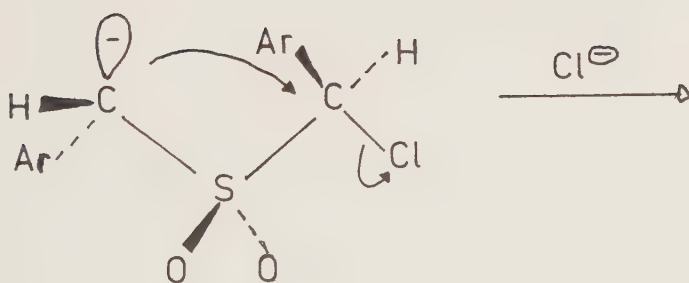
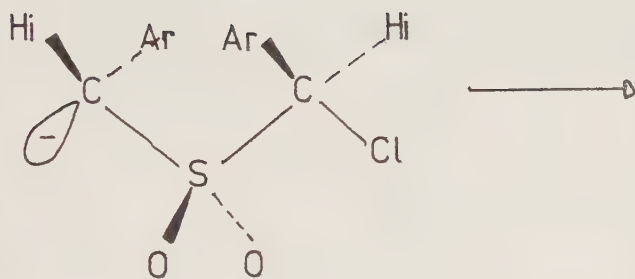
(Racemat)

4. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe: E, E, Tetranaphtho [a,c,g,i] cyclo-dodecen und Z,Z, Tetranaphtho [a,c,g,i] cyclo-dodecen

Um die Sulfone i(19) in die entsprechenden Diolefine (20) zu überführen wurde die Ramberg - Bäcklund - Reaktion angewandt. Die Ramberg - Bäcklund - Reaktion bzw. die Variante nach Meyers^{12,13)} läuft in diesem Fall nach folgendem Mechanismus ab.

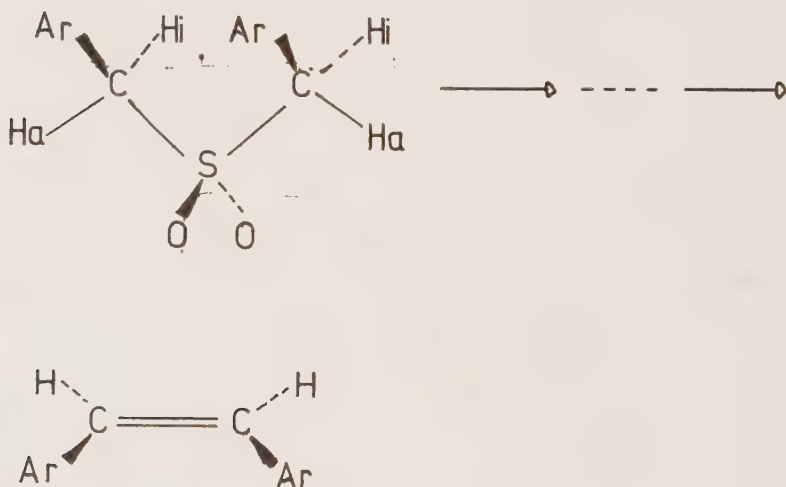
a) Racemat





Wie man Molekülmodellen entnehmen kann, nimmt das Racemat die Ausgangskonformation ideal ein. Da die $\text{Ar} - \text{CH}_2 - \text{SO}_2 - \text{CH}_2 - \text{Ar}$ Gruppierung zum Ringsystem gehört und bei Raumtemperatur die diastereoisomeren Sulfone stabil sind, ist die Racemat - konfiguration des Ausgangsmoleküls fixiert.

Ebenso reagiert die Mesoform zum entsprechenden Z,Z- Olefin.³¹⁾



Zu den einzelnen Schritten:

1) Chlorierung der Sulfone.

Bei beiden Isomeren besteht die Möglichkeit, jeweils H_a oder H_i zu abstrahieren. Die Stereospezifität der Reaktion zeigt, daß nur H_a reagiert, und zwar haben Untersuchungen ergeben, daß a) Sulfone vom Typ $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{SO}_2 - \text{R}'$ bevorzugt dasjenige Proton abspalten, das von den Sauerstoffatomen der SO_2 - Gruppe flankiert wird (also H_a)

b) H_1 ist gegen einen Angriff der Base abgeschirmt, da es in die innere Sphäre des Moeküls ragt. Die entstehenden Carbanionen sind in beiden Fällen chiral.

Von H/D Austauschversuchen ist bekannt, daß α -Sulfonylcarbanionen relativ langsam epimerisieren.¹⁵⁾ Es ist daher wahrscheinlich, daß die Chlorierung unter Konfigurationserhalt verläuft.

Bei einem epimerisierten Carbanion müßte zudem die Chlorierung aus der durch den Rest des Moleküls abgeschirmten Richtung erfolgen.

2) Episulfonbildung

das meso - Sulfon kann die W - Konfiguration nicht ganz so leicht einnehmen wie das Racemat. Dies führt beim meso - Sulfon zu geringeren Ausbeuten.

3) Zerfall der Episulfone

Eine Epimerisierung des aus dem Racemat entstandenen trans - Episulfons wäre nur durch Konfigurationsänderung an einer Binaphthyleinheit zu erreichen und tritt deshalb nicht ein.

Bei der Mesoform wäre Epimerisierung an einem der beiden intermediär gebildeten cis - Episulfone möglich, ohne daß Konfigurationsumkehr an einer Biphenylachse nötig wäre.

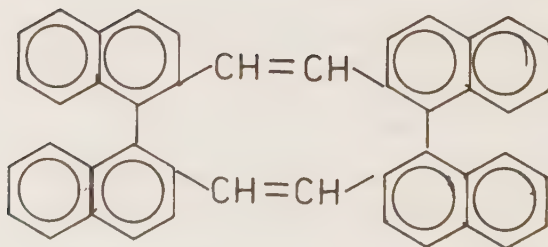
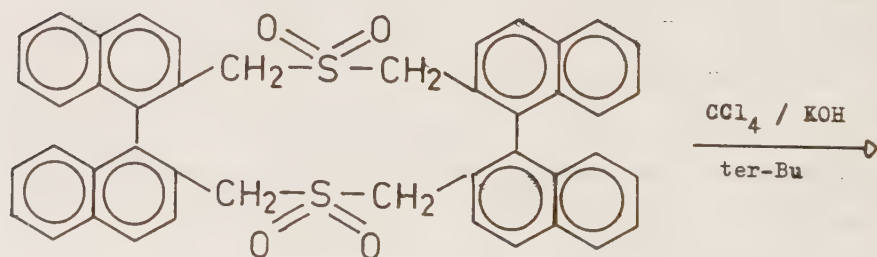
Als Reaktionsprodukt würde das Z,E- Diolefin resultieren, das ebenso wie das Z,Z - Isomere R,S - konfiguration besitzt.

Daß dieser Vorgang nicht eintritt kann seinen Grund in einer Abschirmung der Episulfonprotonen durch das übrige Molekül haben, oder wahrscheinlicher ist folgender Fall: das entstehende Episulfon, bzw. der dorthin führende Übergangszustand ist sterisch sehr ungünstig, so daß anders als bei offenkettigen Verbindungen, keine Umlagerung eintritt.

4. 1. Darstellung

Die diastereoisomeren Sulfone (19a) und (19b) werden in getrennten Ansätzen in CCl_4 /ter-Butanol (9:1) suspendiert und mit pulverisiertem KOH versetzt.

Bei der Mesoform (19a) wurde eine Ausbeute von 30 % erzielt, während das Racemat (19b) eine Ausbeute des Olefins von 50 % erreicht wurde.

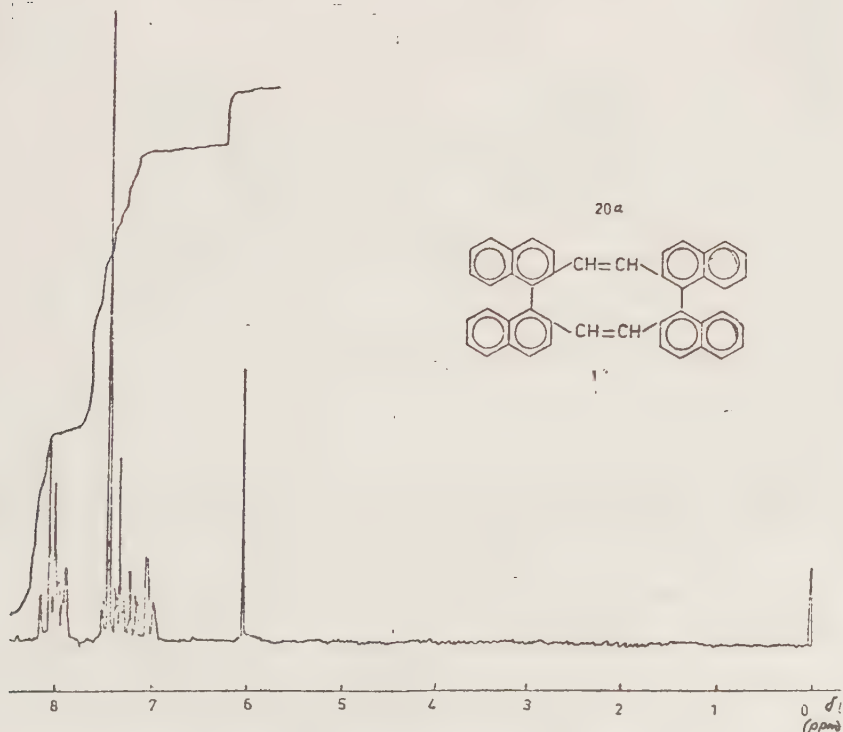


(20)

4.2. Eigenschaften

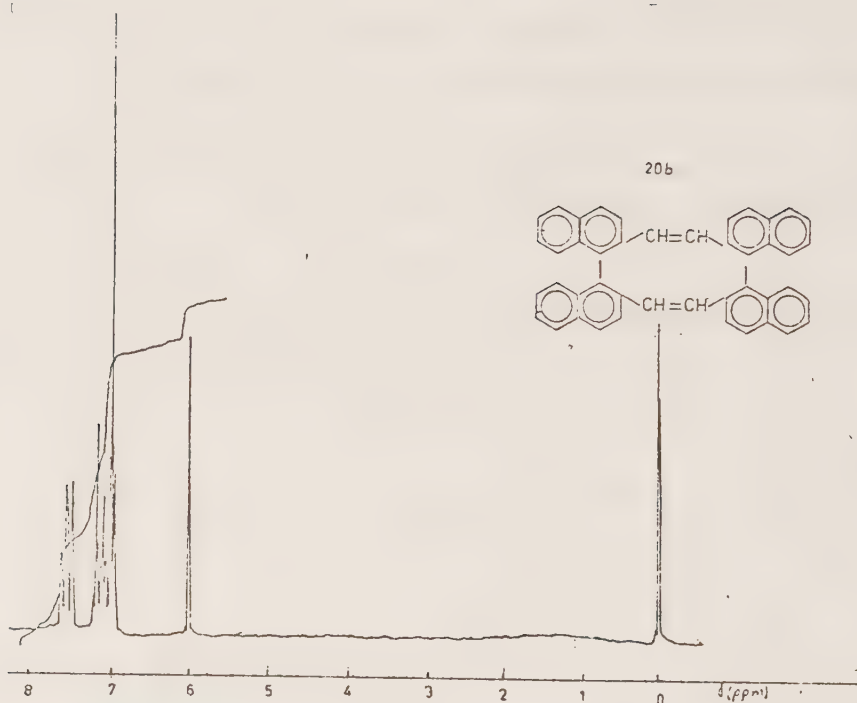
Bei den cyclischen Diolefinen (20) handelt es sich um äußerst schwer lösliche, farblose, schwach fluoreszierende Kristalle. In Chloroform sind lediglich 1 bis 2 mg/ml löslich. Die Schmp. liegen sowohl bei dem Racemat, als auch bei der Mesoform höher als 360°C.

Im ^1H - NMR - Spektrum ist das Signal der CH -Gruppen bei der Mesoform gegenüber dem Racemat zum tieferen Feld hin verschoben. Das gleiche gilt für die aromatischen Protonen.



100 MHz ^1H -NMR -Spektrum des Diolefins in CDCl_3

(Mesoform)

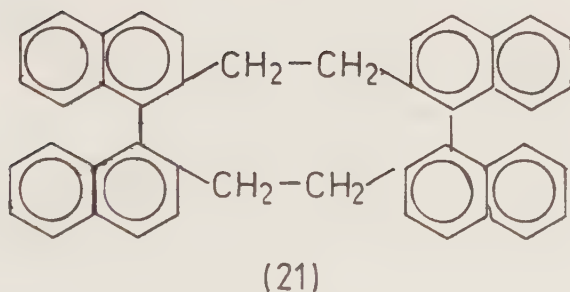
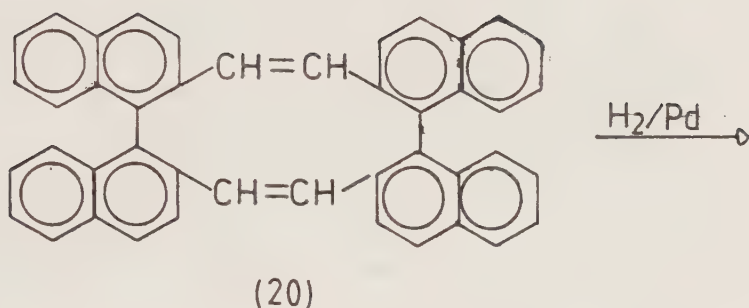


100 MHz ^1H -NMR-Spektrum des Diolefins in CDCl_3

(Racemat)

5. Gesättigte Kohlenwasserstoffe [2.0.2.0.] (2,2') Naphthalino - phan

Die beiden diastereoisomeren Diolefine, die Mesoform (20a) und das Racemat (20b) werden in getrennten Ansätzen katalytisch hydriert.



5. 1. Darstellung

Man löst die diastereoisomeren Diolefine (20) in getrennten Ansätzen in wasserfreiem Dioxan und hydriert unter Normaldruck unter Verwendung von Pd/Aktivkohle als Katalysator.

5.2. Eigenschaften

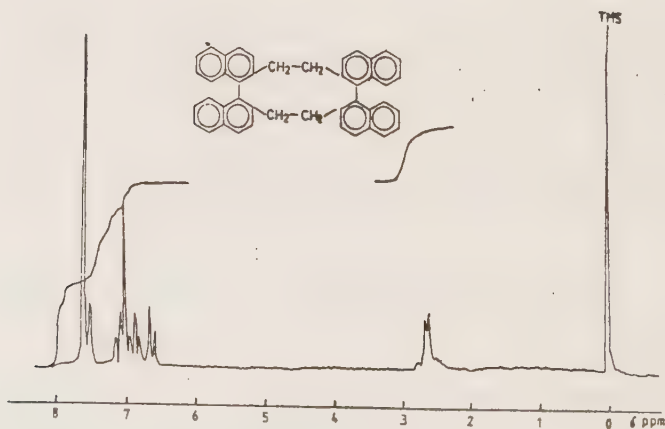
Man erhält in beiden Fällen farblose, fluoreszierende Kristalle mit einem Zersetzungspunkt höher als 360°C.

Die Kohlenwasserstoffe sind in allen bekannten Lösungsmitteln äußerst schwerlöslich.

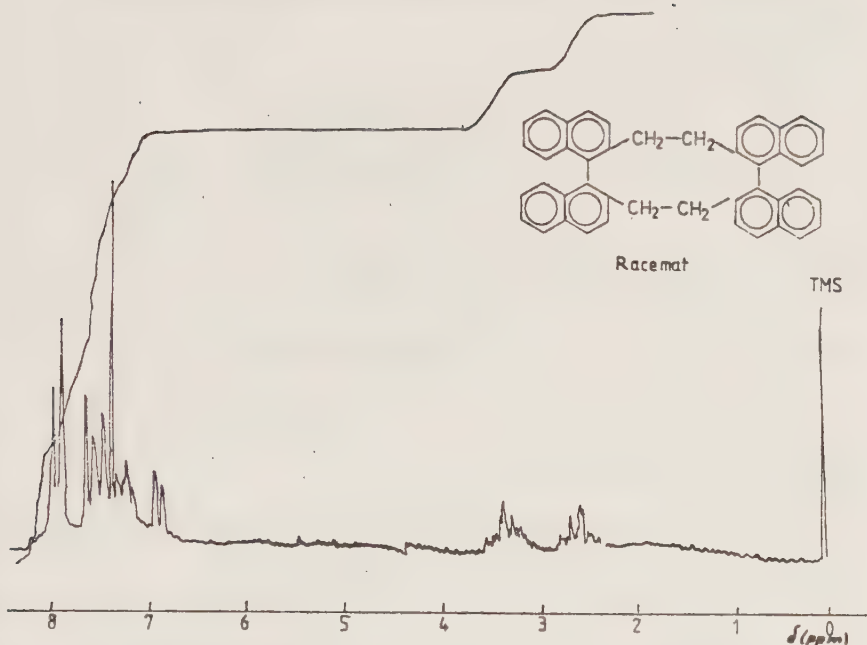
Deutlich unterscheiden sich die ^1H -NMR - Spektren.

Auf Grund der Schwerlöslichkeit ist es notwendig in geringer Konzentration zu messen.

Die Aufspaltung liefert im Falle der Mesoform bei den Methylenprotonen ein AB- System mit äußerst geringer Intensität der äußeren Linien und kleiner Kopplungskonstante, während die Methylenprotonen beim Racemat in ein zweifaches Multiplett aufspalten.



100 MHz ^1H -NMR -Spektrum des [2.0.2.0.] (2,2')
Naphthalinophan in CDCl_3 (Mesoform)



100 MHz ^1H -NMR-Spektrum des [2.0.2.0]-(2,2') Naphthalinophan in CDCl_3 (Racemat)

6. Strukturzuordnung durch optisch aktive Verbindungen

Sowohl die Thioether (18), Sulfone (19), als auch die Diolefine (20) und gesättigten Kohlenwasserstoffe (21) weisen zwei Binaphthylachsen, und damit zwei Chiralitäts-elemente auf.

Welcher der beiden Diastereoisomeren die Mesoform, und welcher das Racemat zuzuordnen ist, läßt sich durch optisch aktive Verbindungen beweisen.

6.1. Optische Isomerie durch Behinderung der Drehbarkeit (Atropisomerie)

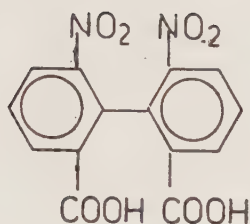
Daß Konformationsisomere, wie die anti - und gauche - Form des Butans nicht isolierbar sind, liegt daran, daß die Energiebarriere für den Übergang zu niedrig ist.³³⁾ Das Butan enthält zwar bei Raumtemperatur beide Konformere in vergleichbaren Mengen (anti - Form / gauche - Form 2:1), aber alle Versuche diese Rotationsisomeren einzeln zu gewinnen scheiterten an der außerordentlich großen Geschwindigkeit, mit der sie sich ins Gleichgewicht setzen.

Trotzdem sind Rotationsisomere bereits seit Anfang der Zwanzigerjahre erfaßt worden.³⁴⁾

Da es sich ausschließlich um Biphenylderivate handelt, hat man häufig die Bezeichnung Biphenyl - Isomerie benutzt.

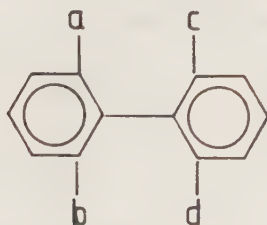
Von Kuhn wurde hierfür die Bezeichnung Atropisomerie eingeführt.³⁵⁾

Unter Atropisomerie wollen wir alle stereochemischen Fälle zusammenfassen, die durch Behinderung der Drehbarkeit um einfache Bindungen zustande kommen, und deren Stereoisomere faßbar sind.³³⁾ Christie und Kenner³⁴⁾ gelang es bereits in den Zwanzigerjahren, die 6,6'-Dinitrodiphenylsäure in ihre optischen Antipoden zu spalten, woraus sie den Schluß zogen, daß das Auftreten optisch aktiver Formen nicht in Komplanar - gestreckten, sondern nur mit einer Form des Biphenylskeletts zu deuten sei, bei der beide Ringe nicht in gleicher Ebene liegen.

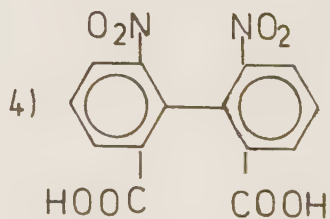
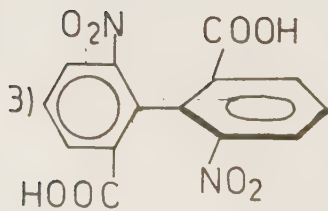
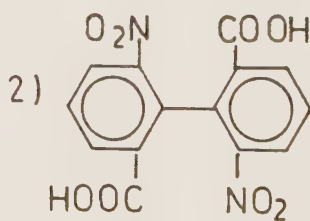
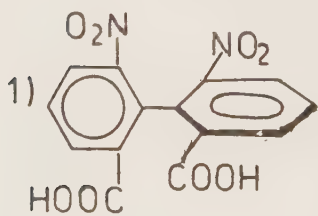
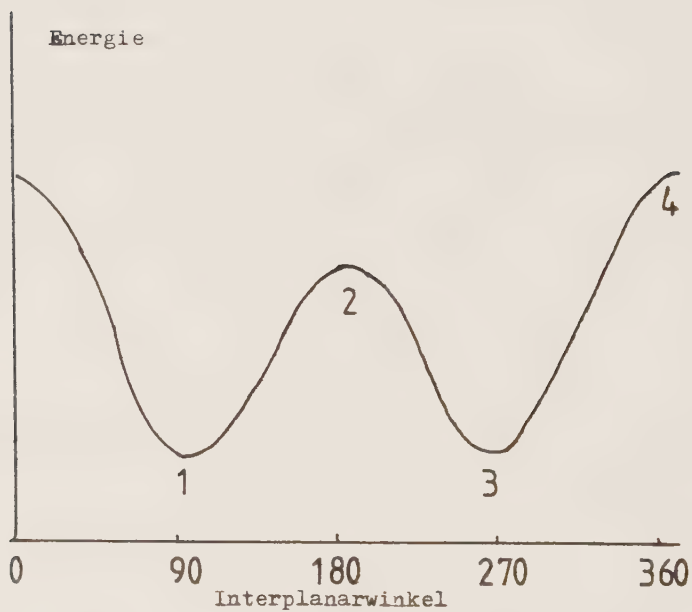


6,6'Dinitrodiphenylsäure

Das umfangreiche Material über Biphenylisomere läßt sich in einer einfachen Regel zusammenstellen: Tetra - ortho substituierte Biphenyle des Typs

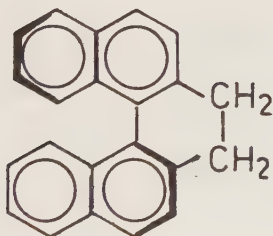


lassen sich meistens in Enantiomere spalten, da in dem komplanaren Übergangszustand zwei Paare von Substituenten (a,c,b,d) einander passieren müssen, was normalerweise einer größeren Aktivierungsenergie bedarf, wie am Beispiel der 6,6'Dinitrodiphenylsäure verdeutlicht wird.



Sind allerdings die 4 ortho - Substituenten besonders klein, z. B. Fluor, oder die drehbare Methoxigruppe ³³⁾, so verhindert die hohe Racemisierungsgeschwindigkeit die Spaltung in Antipoden. Sind alle 4 ortho - Substituenten mittelgroß oder wenigstens zwei mittelgroß, so erhält man stabile Enantiomere.

Wendet man sich nun Binaphthylderivaten als benzokondensierten Vertretern zu, wie z. B. Dihydropentahelicen, so fungiert der zweite Ring im 1,1'-Binaphthylsystem als räumlich recht umfangreicher ortho - Substituent.

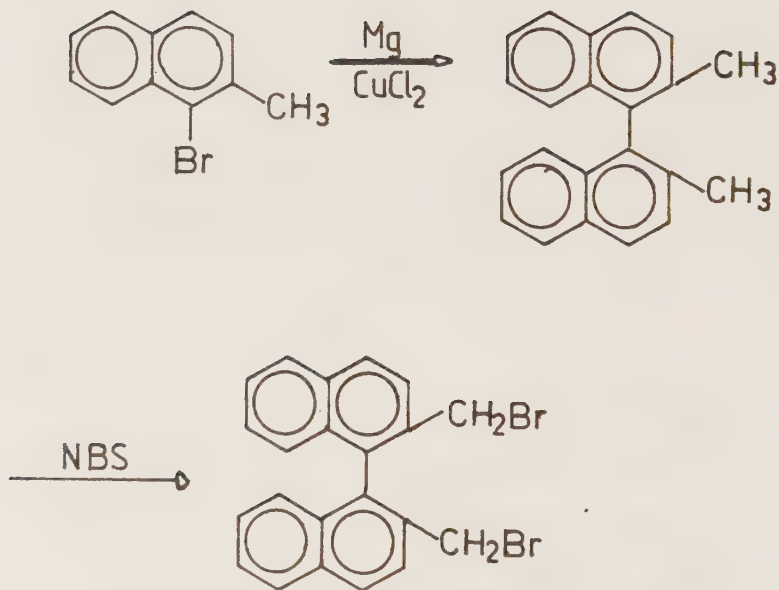


Dihydropentahelicen

7. Darstellung der optisch aktiven cyclischen Verbindungen.

7.1. Optisch aktives 2,2'-Bis (brommethyl) 1,1'-dinaphthyl

Racemisches 2,2'-Bis (brommethyl) 1,1'-dinaphthyl ist leicht durch oxidative Kupplung der aromatischen Grignardverbindung mit wasserfreiem CuCl_2 zu erhalten. ^{37,38, 39)}

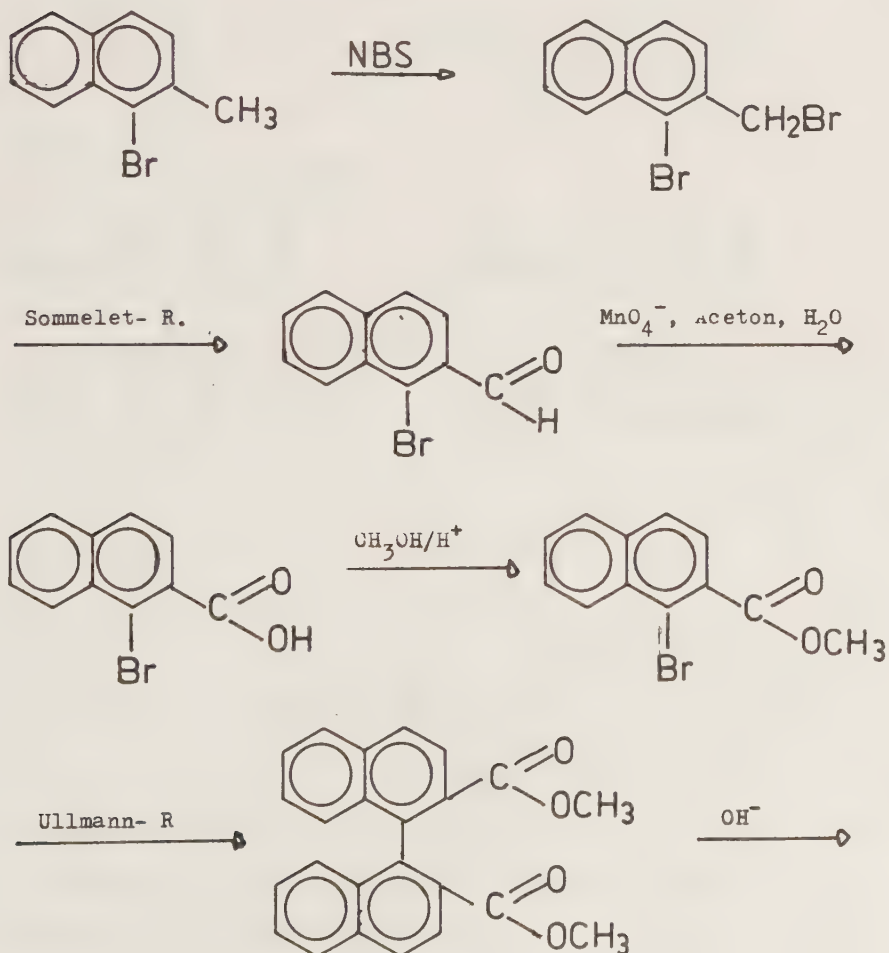


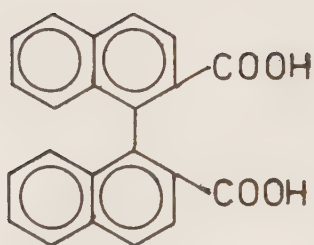
Dagegen ist die Darstellung der optisch aktiven Verbindung aufwendiger.

Ebenfalls vom 1 - Brom 2 - metnylnaphtalin ausgehend, wird zunächst mit N-Bromsuccinimid (NBS) bromiert, sodann erfolgt durch eine Sommelet - Reaktion die Umsetzung zum 1 - Brom-2 - naphthaldehyd, Oxidation zur Säure. anschließend wird verestert, und in Form einer Ullmann - Reaktion der Diester der 1,1'Dinaptho 2,2'dicarbonsäure erhalten.

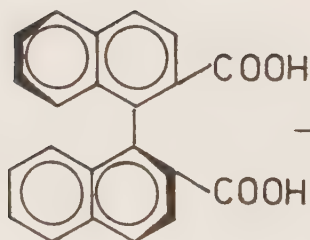
Nach dem Verseifen wird das Chininsalz der desolvatisierten Säure gebildet.

Das sich abscheidende schwerer lösliche Chininsalz liefert nach dem Verseifen optisch aktive Dinaphthylsäure, die durch LiAlH_4 zum Diol reduziert wird und mit HBr die optisch aktive Dibromverbindung liefert.^{40,41)}



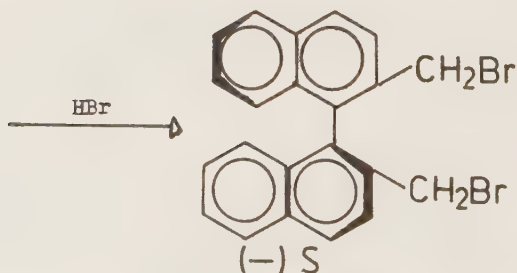
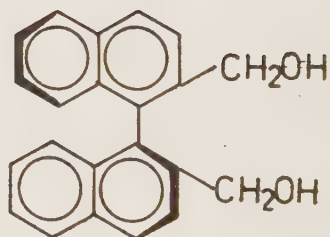


Racematspaltung



LiAlH_4

H_2O

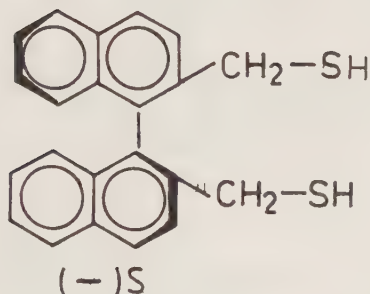


HBr

Auf Grund von Untersuchungen von M. Mislow^{42,43,44,45)} und die spätere Röntgenstrukturanalyse⁴⁶⁾, die die Ergebnisse bestätigt, gehört das (-) 2,2'-Bis (bromomethyl) 1,1'-dinaphthyl der S - Reihe an.

7.2. (-) 2,2'Bis(mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl

Stellt man aus dem (-) 2,2'Bis(brommethyl) 1,1'dinaphthyl mit Thioharnstoff das Bisisothiuroniumsalz her und verseift bei 100°C, erhält man das (-) Bis(mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl



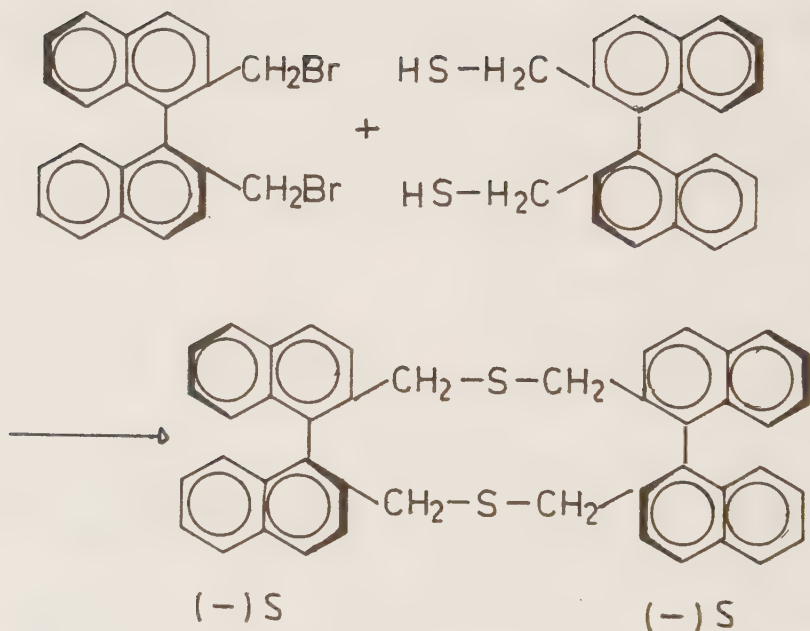
mit einem Drehwinkel von $[\alpha]_{579}^{22} - 174,5^\circ$ $[\alpha]_{546}^{22} - 202,2^\circ$

$c = 0,675$ in CHCl_3 . Der Schmp. liegt bei 100°C im Gegensatz zur racemischen Verbindung mit einem Schmp. von 97°C.

Das ^1H - NMR - Spektrum unterscheidet sich nicht von dem der racemischen Verbindung.

7.3 Der optisch aktive cyclische Thioether

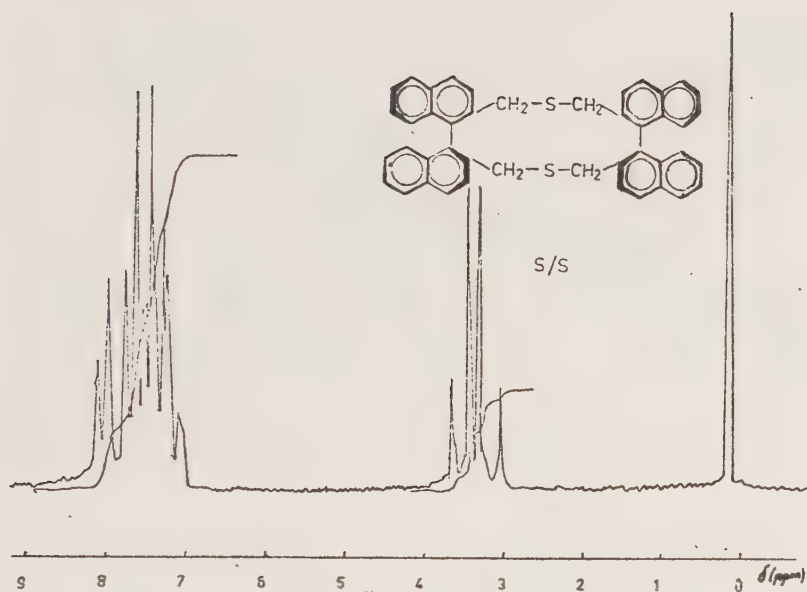
Setzt man racemisches 2,2'Bis(mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl mit 2,2'Bis(brommethyl) 1,1'dinaphthyl unter Zusatz von NaOH um, so erhält man ein Isomerengemisch. Damit kann allerdings die Struktur nicht geklärt werden. Daher wurde (-) 2,2'Bis - (mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl mit (-) 2,2'Bis(brommethyl) - 1,1'dinaphthyl umgesetzt. Demnach müßte eindeutig ein Isomeres mit SS-Struktur zu erwarten sein, das optisch aktiv ist.



Der erhaltene Thioether weist eine hohe optische Aktivität auf $[\alpha]_{578}^{22} - 938,6^\circ$ und $[\alpha]_{546}^{22} - 1101^\circ$

Auch liegen die Ausbeuten bei der Umsetzung der beiden enantiomeren Reaktionspartner wesentlich höher als bei der Umsetzung von racemischen Ausgangsverbindungen, nämlich bei 53 %, gegenüber 35 % des racemischen Isomerengemisches.

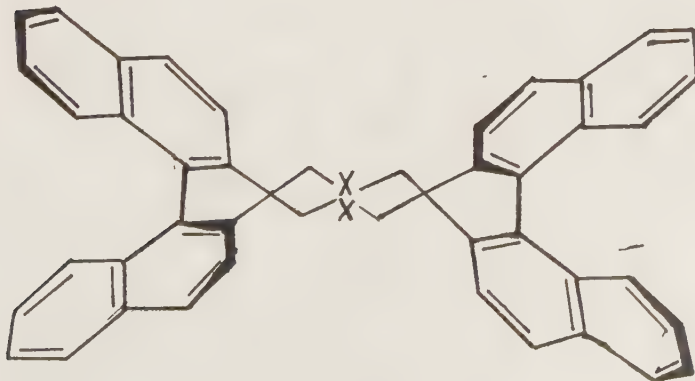
Da das ^1H - NMR - Spektrum mit dem des Isomeren (18 b) aus dem racemischen Ansatz identisch ist, können wir die Struktur eindeutig zuordnen, und gleichzeitig Umlagerungen bei der Reaktion ausschließen.



60 MHz ^1H - NMR - Spektrum des (-) SS Thioethers in CDCl_3

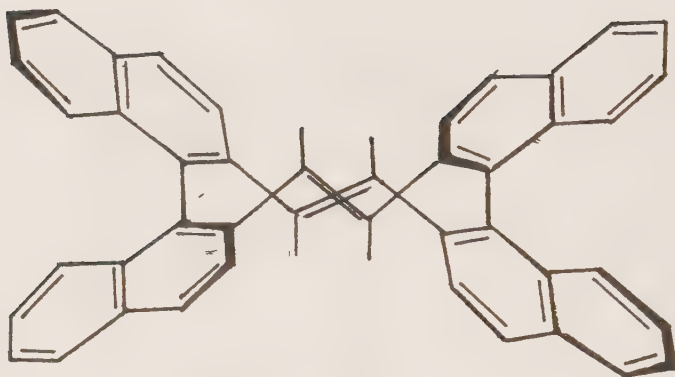
7.4. Struktur der Thioether und ihrer Folgeprodukte

a) Racemat

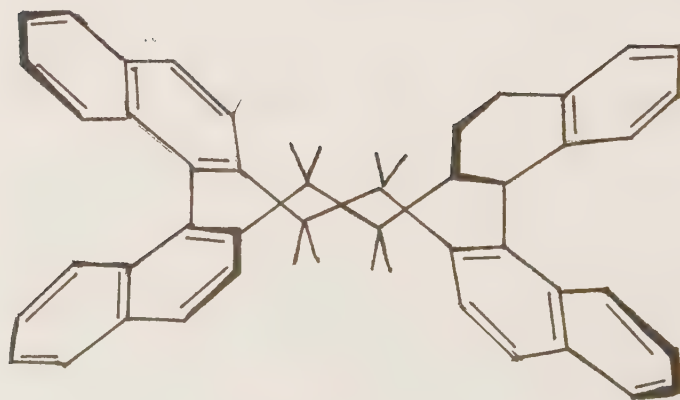


$\text{X} = \text{S}, \text{SO}_2$

Thioether, Sulfon

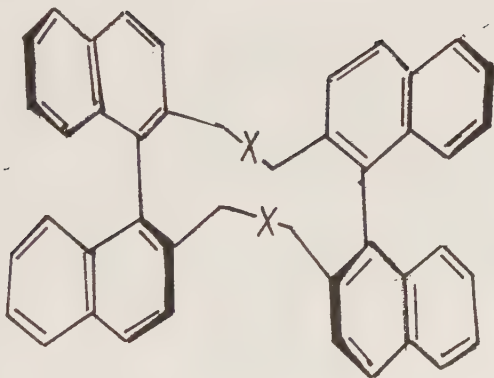


Diolefin



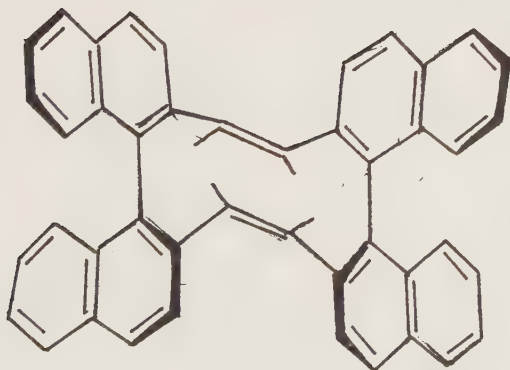
gesättigter Kohlenwasserstoff

b) Mesoform

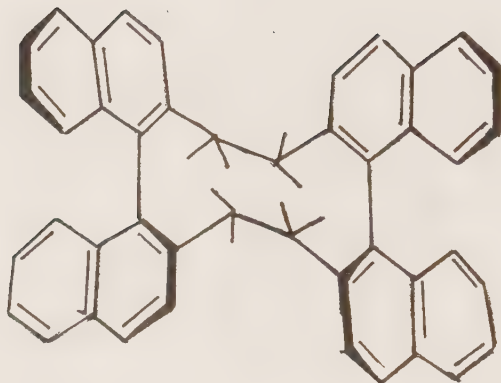


$X = S, SO_2$

Thioether, Sulfon



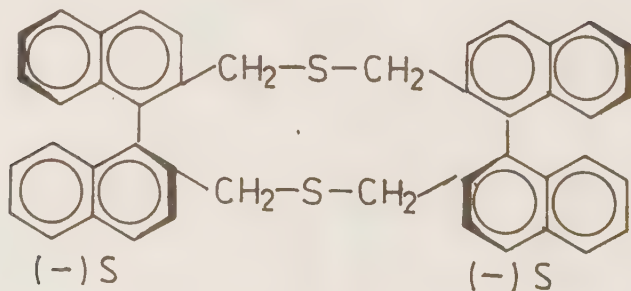
Diolefin



gesättigter Kohlenwasserstoff

7.5. Die Folgeprodukte des optisch aktiven Thioethers

Der optisch aktive Thioether (22)



(22)

wird anschließend analog der racemischen Verbindung mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum Sulfon oxidiert und anschließend der Ramberg-Bäcklund - Reaktion unterzogen. Optische Messungen des Sulfons wurden wegen dessen Schwerlöslichkeit vorgenommen.

Man erhält das Diolefin(23), das E,E Tetranaphtho [a,c,g,i] - cyclododecen, dessen $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum mit dem des racemischen Diolefins (20b) identisch ist.

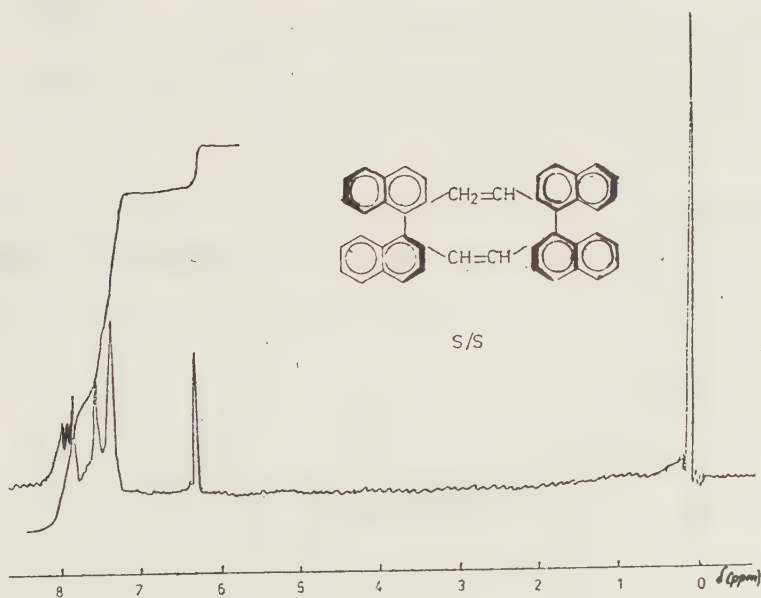
Eigenschaften

Es handelt sich um farblose, leicht fluoreszierende Kristalle, mit einem Schmp. höher als 360°C . Allerdings ist die enantiomere Verbindung leichter löslich als das Racemat.

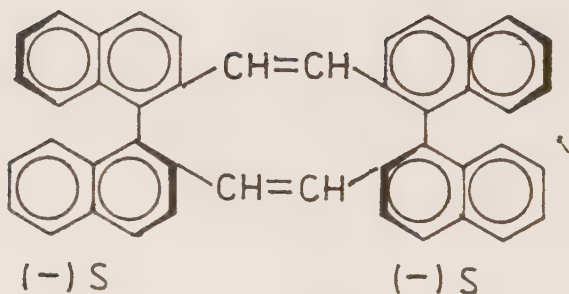
Die Messung der spezifischen Drehung ergab:

$$[\alpha]_{578}^{22} - 1756,5^\circ$$

$$[\alpha]_{546}^{22} - 2134,2^\circ$$



100 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des (-) E,E Tetranaphtho[a,c,g,i] cyclododecen in CDCl_3



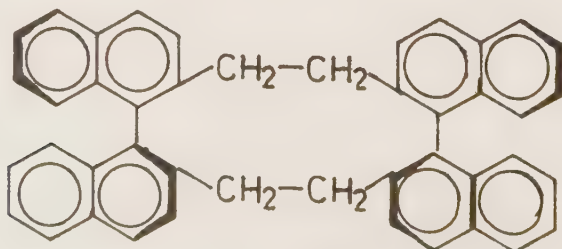
Die katalytische Hydrierung des (-) Diolefins (23) liefert das (-) [2.0.2.0.] (2,2') Naphthalinophan (24), dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem des racemischen Kohlenwasserstoffs (21b) identisch ist.

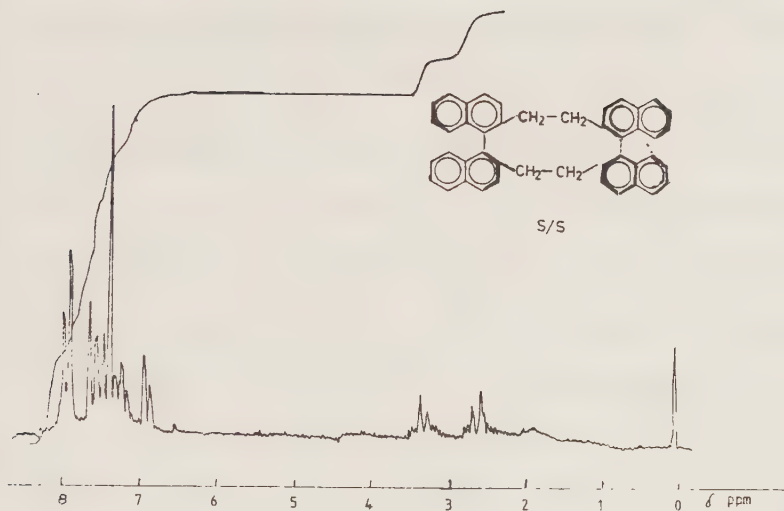
Eigenschaften

Es handelt sich um farblose, fluoreszierende Kristalle mit einem Schmp. höher als 360°C . Die spezifische Drehung beträgt:

$$[\alpha]_{546}^{22} - 1404^\circ$$

$$[\alpha]_{436}^{22} - 3150^\circ$$





100 MHz ^1H -NMR -Spektrum des (-) 2.0.2.0. (2,2') -
Naphthalinophan in CDCl_3

8. Chromatographische Racematspaltung.

Allgemein soll hier unter " chromatographischer Racematspaltung" eine Arbeitsweise verstanden werden, bei der die chirale Verbindung als Racemat auf die Trennsäule gegeben wird, die sie ganz, oder teilweise in die optischen Antipoden gespalten wieder verläßt.

In diesem Fall muß entweder das Sorptionsmittel oder das Lösungsmittel optisch aktiv sein. 47)

Optisch aktive Lösungsmittel wurden bisher kaum untersucht.

Um optisch aktive Sorptionsmittel zu erhalten, wurde in verschiedenen Arbeitskreisen versucht, optisch aktive Moleküle in Kunststoff einzupolymerisieren. 48)

Auch Kohlenhydrate und Eiweißstoffe wurden herangezogen.

Später wurden Stärke und Cellulose als Sorptionsmittel verwandt. 49,50 Die Anwendungsgebiete waren trotzdem begrenzt.

Bessere Ergebnisse wurden durch die Inclusionschromatographie erzielt. 51)

Cellulose ist im Stande verschiedene organische Moleküle durch Inclusion so fest zu binden, daß sie sich durch Vakuum-trocknung nicht mehr entfernen lassen, aber durch polare Lösungsmittel zu verdrängen sind. 52,53)

G. Hesse und R. Hagel wandten sich Celluloseestern zu und erzielten mit Celluloseetriacetat mit 45 % Acetylgehalt gute Erfolge, vor allem war die vollständige Acetylierung leichter reproduzierbar als eine Teilacetylierung.

Cellulose kann heterogen vollständig acetyliert werden, wobei die Faserstruktur bestehen bleibt. 54)

Daraus muß man schließen, daß die gestreckte Konformation und wahrscheinlich auch die Anordnung der Kettenmoleküle in den kristallinen Bereichen als Pseudomorphose erhalten bleiben. Solches Triacetat wird als mikrokristallin bezeichnet. Beim Auflösen wird diese Ordnung zerstört.

Während gelöste Cellulose beim Ausfällen durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Kettenmolekülen teilweise (bis 50 %) wieder in die kristalline Ordnung zurückkehrt, fehlt beim Triacetat das ordnende Prinzip. Ihre Moleküle können untereinander keine solche Bindungen eingehen.

Umgefälltes Triacetat bildet ein amorphes Knäuel verbogener und verschlungener Fadenmoleküle ⁵⁵⁾. Acetylcellulosen geben nur dann gute Trennungen, wenn sie maximal gequollen sind. Erst die Quellung vergrößert den Abstand der Schichten so weit, daß die gelösten Stoffe genügend rasch eindringen können. Im Falle des Cellulose-triacetats genügt die Quellung in der Kälte nicht. ⁵¹⁾

Das trockene Triacetat muß 15 min in Ethanol gekocht werden und nimmt dabei um 43 % an Volumen zu. Das aufgenommene Ethanol kann schon bei Raumtemperatur durch andere Fließmittel ersetzt werden.

Die bisherige Vorstellung über chromatographische Trennung von Racematen gehen davon aus, daß die spiegelbildlichen Formen auf der Oberfläche eines asymmetrischen Festkörpers aufliegen. Nach Dalgliesh ⁵⁶⁾ sind dann mindestens drei Fixierpunkte nötig, wenn ein ausreichender Unterschied in der Bindungsfestigkeit der S - und R - Form zustande kommen soll.

Bei der Inclusionschromatographie dagegen sind zur Retention keine funktionellen Gruppen nötig. Die Gastmoleküle sind zwischen zwei Ebenen der Schichtenstruktur eingeklemmt und von allen Seiten von Asymmetrie umgeben, da die sterisch festgelegten Estergruppen der Cellulose auch in die Zwischenräume hineinreichen. Ihr Einfluß auf die Festlegung dürfte hauptsächlich räumlich begründet sein, da die Inclusion sterisch sehr leicht behindert werden kann.^{51, 56)}

Eine vollständige Trennung gelang bei

2 - Phenylcyclohexanon

2 - Phenylcycloheptanon

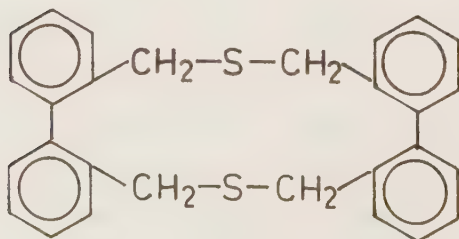
2 - (1-Phenylethyl) anisol

2,5 - Dibrom O,O'-decamethylenhydrochinon

Trögersche Base

8.1. Versuche zur chromatographischen Racematspaltung

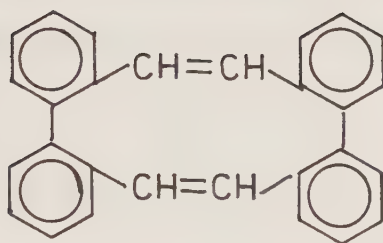
An einer Säule mit Cellulosetriacetat als Sorbens und Benzol als Fließmittel wurden die Racematformen folgender Cyclophane optisch aktiv angereichert.



(25)

Drehwerte: 1. Fraktion: $[\alpha]_{365}^{22}$ -7°

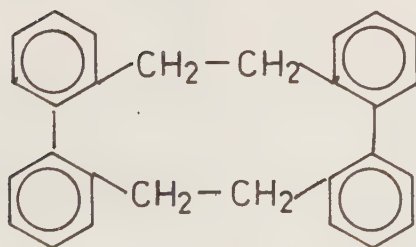
2. Fraktion: $[\alpha]_{365}^{22}$ $+3,2^{\circ}$



(26)

Drehwerte: 1. Fraktion: $[\alpha]_{365}^{22} + 68,3^{\circ}$

2. Fraktion: $[\alpha]_{365}^{22} - 12,5^{\circ}$



(27)

Drehwerte: 1. Fraktion: $[\alpha]_{365}^{22} + 38,2^{\circ}$

2. Fraktion: $[\alpha]_{365}^{22} - 12,2^{\circ}$

Die Cyclophane (25) (26) (27) sind im Gegensatz zu den analogen Naphthalinophanen (22) (23) (24) präparativ nicht als Enantiomere zu erhalten. Daher wurde der Weg der chromatographischen Racematspaltung beschritten. Während im allgemeinen Ethanol als Fließmittel eine höhere optische Anreicherung als Benzol liefert, kam bei den Cyclophanen auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit nur Benzol in Frage. Halogenhaltige Lösungsmittel verbieten sich, da sie Cellulosetriacetat auflösen.

Am Beispiel des 2,3- Dithia (2,2') naphthalinophan (16) sei der Unterschied der Drehwerte mit Ethanol und Benzol skizziert:

Fließmittel:

Benzol

$c = 0,833$ in CHCl_3

$$[\alpha]_{589}^{25} + 8,76^\circ$$

$$[\alpha]_{578}^{25} + 9,24^\circ$$

$$[\alpha]_{545}^{25} + 11,16^\circ$$

$$[\alpha]_{435}^{25} + 24,24^\circ$$

Ethanol

$c = 0,98$ in CHCl_3

$$[\alpha]_{589}^{25} + 52,24^\circ$$

$$[\alpha]_{578}^{25} + 55,22^\circ$$

$$[\alpha]_{545}^{25} + 69,39^\circ$$

$$[\alpha]_{435}^{25} + 138,93^\circ$$

Es handelt sich in allen Fällen nur um eine optische Anreicherung und um keine vollständige Racematspaltung.

Die gefundenen Drehwerte hängen ganz wesentlich von den Versuchsbedingungen ab.

8. 2. Racemisierungsversuche

Bei der Racemisierung eines Enantiomeren gilt für die Abnahme des Drehwinkels. unter der Annahme, daß es sich hierbei um eine Kinetik erster Ordnung handelt folgende Beziehung.

$$\varphi \sim e$$

$$\varphi_t = \varphi_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2 t}{t_{1/2}}}$$

hieraus folgt

$$\ln \frac{\varphi_0}{\varphi_t} = \ln 2 \frac{t}{t_{1/2}}$$

oder

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2 t}{\ln \left(\frac{\varphi_0}{\varphi_t} \right)}$$

wobei φ_0 Drehwinkel vor der Racemisierung

φ_t Drehwinkel zur Zeit t

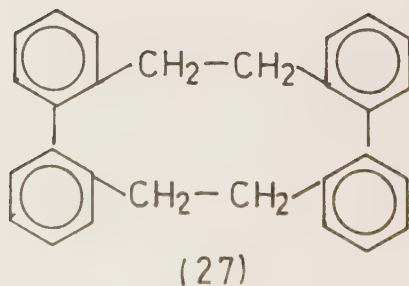
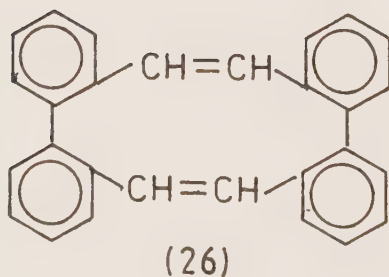
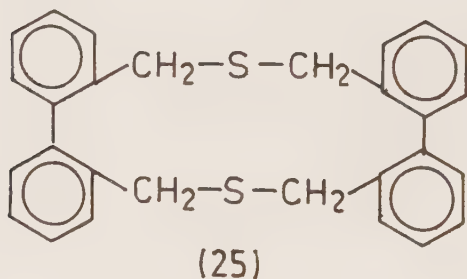
$t_{1/2}$ Halbwertszeit

Für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich:

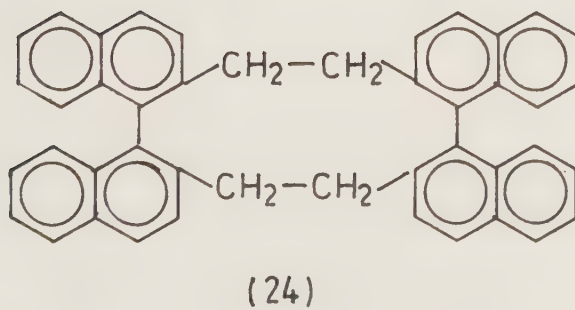
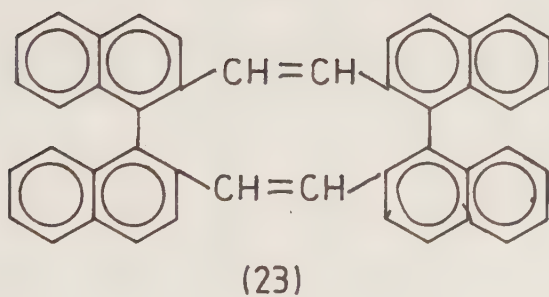
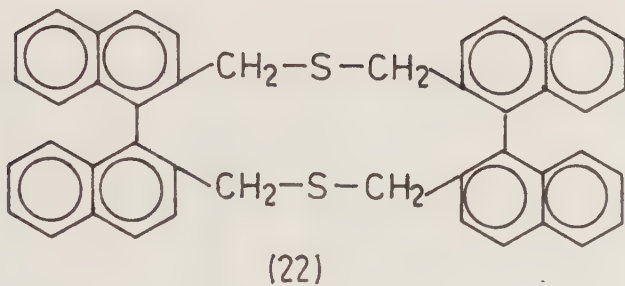
$$k = \frac{\ln \frac{\varphi_0}{\varphi}}{t}$$

Folgende optisch aktiven Substanzen wurden in o - Xylol bei 100°C oder 140°C eine bestimmte Zeit thermisch behandelt und anschließend erneut der Drehwinkel bzw. die Abnahme des Drehwinkels bestimmt.

Cyclophane:



Naphthalinophane:



Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Substanz	25	26	27	22	23	24
Temperatur	100°C	140°C	140°C	140°C	140°C	140°C
Drehwinkel φ_0	7,0	68,3	38,2	1101	2134,2	3150
Drehwinkel φ_t	0	34,15	20,43	1101	2134,2	3150
Meßzeit (min)	30	90	90	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴
Halbwertszeit (min)	/	90	100	/	/	/
Geschwindigkeitskonst. k (min ⁻¹)	< 2	7,7 · 10 ⁻³	6,2 · 10 ⁻³	< 10 ⁻⁷	< 10 ⁻⁷	< 10 ⁻⁷
	Cyclophane			Naphthalinophane		

Die Versuche zeigen, daß selbst nach längerer thermischen Behandlung die beschriebenen Naphthalinophane nicht racemisieren. Dies dürfte an der erheblich eingeschränkten Drehbarkeit der Dinaphthylachse liegen.

Aber selbst die untersuchten Cyclophane weisen nur kleine Geschwindigkeitskonstanten auf.

9. Versuche der thermischen Isomerisierung der Naphthalinophane.

Die Umwandlung der beschriebenen Naphthalinophane in das jeweilig andere Diastereoisomere ist nur denkbar durch die Drehung um eine der beiden Dinaphthylachsen.

Auf Grund der Wechselwirkung der H - Atome in 8, 8'- Stellung dürfte dies erheblich erschwert sein.

Erhitzt man die Naphthalinophane trocken 4 h bei einer Temperatur von 280°C, so tritt keine Isomerisierung auf, wie die ¹H - NMR - Spektren vor und nach den Versuchen zeigen.

Die Wechselwirkung der H - Atome in 8,8'- Stellung dürfte auch der Grund dafür sein, daß eine Racemisierung der enantiomeren Naphthalinophane nicht erfolgt.

D. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Bisisothiuroniumsalz des 2,2'Bis(brommethyl) 1,1'dinaphthyls

1,90 g (25mmol) Thioharnstoff werden in einem Gemisch aus 50 ml Isopropanol und 10 ml H_2O gelöst und zum Sieden erhitzt. Sodann trägt man portionsweise 4,40 g (10 mmol) 2,2'Bis - (brommethyl) 1,1'dinaphthyl ein.

Man erhitzt noch 2h unter Rückfluß und verarbeitet das Salz sofort in Lösung weiter, da es nicht kristallin zu erhalten ist.

2. 1 - Thia(3,4,5,6) dinaphtho - cycloheptadien

Man versetzt die Bisisothiuroniumsalzlösung mit 50 ml NH_3 cc. und erhitzt 30 min unter Rückfluß. Sodann saugt man die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht mit Wasser neutral, trocknet und kristallisiert aus Benzol um.

Farblose Kristalle, Schmp: $220^{\circ}C$ Ausbeute: 3,00 g d.s.96 %d.Th

$C_{22}H_{16}S$ (312,4)

Ber. C 84,58 H 5,16

Gef. C 84,66 H 5,20

1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$)

3,4 (s, 4H aliphatische H)

7,1 - 8,0 (m, 12H arom. H)

MS: m/e : 312 M^+

3. 2,2'Bis(mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl

Man legt in einem Schlenckrohr unter Stickstoff 150 ml
10 % ige NaOH vor, erhitzt zum Sieden.

Sodann tropft man langsam zu der siedenden NaOH - Lösung
eine Lösung von 30 mmol Bisisothiuroniumsalz (D1) in Isopropanol.
Man läßt, sobald die Zugabe beendet ist, abkühlen und säuert
vorsichtig mit HCl an. Das Mercaptan fällt als farbloser
Niederschlag aus. Es wird mit H₂O neutral gewaschen und
aus Isopropanol umkristallisiert.

Farblose Kristalle. Schmp. 97°C

Ausbeute : 3,00 g d. s. 29% d. Th.

C₂₂H₁₈S₂ (346,5)

Ber: C 76,26 H 5,24

Gef: C 76,20 H 5,16

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃)

1,50 , 1,65, 1,80 (t, J = 8Hz, 2H, SH)

3,4, 3,6 (d, J = 8Hz, 4H, CH₂)

7,0 - 8,1 (m , 12 H, arom. H)

MS: m/e : 346 M⁺

4. 4.5.6.7. Dinaphtho- 1,2- dithia- cyclo- octadien

Man läßt 3,46g (10 mmol) 2,2'Bis(mercaptomethyl) 1,1'-
dinaphthyl unter Stickstoff in 100 ml THF gelöst innerhalb von
12 h zu einer gerührten Lösung von 16 g (60mmol) FeCl₃ · 6H₂O
in 2l Ether und 100 ml Eisessig zutropfen. Danach wird mit
H₂O mehrmals ausgeschüttelt, um das FeCl₃ abzutrennen.
Sodann wird die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das
Lösungsmittel abgezogen.

Der Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert.

Farblose, sublimierbare Kristalle. Schmp. 159°C

Ausbeute: 1,90 g d.s. 58 % d. Th.

$C_{22}H_{16}S_2$ (344,5)

Ber: C 76,70 H 4,68

Gef: C 75,65 H 4,71

1H -NMR (100 MHz, d_8 -Toluol)

3,33 - 3,58 (AB, $J = 13\text{Hz}$, 4H, CH_2)

7,05 - 7,7 - 7,70 (m, 12 H, arom. H)

MS: m/e : 344 M^+

5. 2,19 Dithia [3.0.3.0.] (2,2') Naphthalinophan

In einem unter N_2 - Atmosphäre gehaltenen 4 l Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler versehen, wird eine Lösung von 800 mg (20 mmol) in 3 l Ethanol vorgelegt. Anschließend wird zum Sieden erhitzt und aus einem Tropftrichter eine Lösung von 3,46 g (10 mmol) 2,2'-Bis (mercaptomethyl) - 1,1'-dinaphthyl und 4,40 g (10 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl) - 1,1'-dinaphthyl in 400 ml Benzol im Verlauf von 24 h zugetropft. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abgezogen.

Anschließend werden in einem Scheidetrichter die anorganischen Bestandteile vom organischen Rohprodukt dadurch abgetrennt, daß man mit Wasser und Benzol extrahiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Trocknung über wasserfreiem $MgSO_4$ wird das Benzol abgezogen und das Endprodukt aus n - Butanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,19 g d.s. 35 % d. Th. (Es handelt sich um ein Gemisch aus Diastereoisomeren)

6. Trennung der diastereoisomeren Thioether

Versuchsbedingungen: Säule: aus Glas Sorbens: Kieselgel 50g
Korngröße 0,2 - 0,3 , Fließmittel: Petrolether/ CHCl_3 im
Verhältnis 4 : 3.

Das Isomerengemisch wird in wenig CHCl_3 gelöst auf die Säule
gebracht und mit dem Fließmittel eluiert.

Ausbeute: (18a) Mesoform: 728 mg d. s. 11,6 % d. Th.

(18b) Racemat: 1,46 g d. s. 23,3 % d. Th.

Mesoform: $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{S}_2$ (624,9) farblose Kristalle, Schmp. 270°C

Ber. C 84,58 H 5,16

Gef. C 83,03 H 5,01

^1H -NMR (100 MHz, CDCl_3)

3,45 - 3,79 (AB, $J = 11\text{Hz}$, 8H, CH_2)

6,4 - 8,3 (m, 24 H, arom. H)

MS: m/e : 624 M^+

Racemat: $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{S}_2$ (624,9)

Ber. C 84,58 H 5,16

Gef. C 83,15 H 5,03

farblose Kristalle, Schmp. 264°C

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3)

2,8 - 4,3 (AB, $J = 14\text{Hz}$, 8H, CH_2)

6,8 - 7,8 (m, 24 H, arom. H)

MS: m/e : 624 M^+

7. Sulfone

In getrennten Ansätzen werden die Mesoform des Thioethers (18a) und das Racemat (18b) zu den Sulfonen oxidiert.

1,25 g (20 mmol) eines der beiden diastereoisomeren Thioether werden in 150 ml CHCl_3 unter Lichtausschluß gelöst und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Sodann werden 3 g m- Chlorperbenzoesäure hinzugegeben. Es wird noch zwei Tage gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird mit 10 % iger NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, die organische Phase mit wasserfreiem MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Mesoform:

farblose Kristalle, Schmp. 300°C (z)

Ausbeute: 1,26 g d. s. 92 % d. Th.

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{S}_2\text{O}_4$ (688,9)

Ber. C 76,72 H 4,68

Gef. C 76,53 H 5,0

^1H - NMR (60 MHz, CDCl_3)

4,2 (s, 8H, CH_2)

6,8 -8,5 (m, 24 H, arom. H)

MS: m/e : 688 M^+

Racemat:

farblose Kristalle, Schmp. 350°C (z)

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{S}_2\text{O}_4$ (688,9)

Ber. C 76,72 H 4,68

Gef. C 76,79 H 4,84

^1H - NMR (60 MHz, CDCl_3) 4,0 (s, 8H, CH_2)

7,1 -8,1 (m, 24 H, arom. H)

MS: m/e: 688 M⁺

8. E,E Tetranaphtho [a,c,g,i] cyclododecen und

z,z Tetranaphtho [a,c,g,i] cyclododecen

Die Sulfone werden ebenfalls in getrennten Ansätzen der
Ramberg - Bäcklund - Reaktion unterzogen.

688 mg (10 mmol) Sulfon werden in einem Gemisch von 90 ml
CCl₄ und 10 ml ter.- Butanol suspendiert. Danach werden in
kleinen Portionen insgesamt 4 g pulverisiertes KOH hinzugegeben.
Man läßt noch über Nacht rühren, gibt dann Wasser und Chloroform
hinzu und trennt die organische Phase in einem Scheidetrichter
ab. Man wäscht mit Wasser neutral, trennt die organische
Phase erneut ab und trocknet über wasserfreiem MgSO₄.
Sodann wird das Lösungsmittel abgezogen und aus Toluol
umkristallisiert.

Mesoform:

farblose, leicht fluoreszierende Kristalle, Schmp. 360°C

C₄₄H₂₈ (556,7)

Ber. C 94,93 H 5,06

Gef. C 94,52 H 4,93

¹H - NMR (100 MHz , CDCl₃)

6,2 (s, 4H, Olefinische H)

6,8 -8,2 (m, 24 H, arom. H)

Ausbeute: 167 mg d. s. 30 % d. Th.

MS: m/e: 556 M⁺

Racemat:

farblose , leicht fluoreszierende Kristalle, Schmp. 360°C

Ausbeute : 272 mg d. s. 49 % d. Th.

C₄₄H₂₈ (556,7)

Ber. C 94,93 H 5,06

Gef. C 94,67 H 4,90

¹H -NMR (100 MHz, CDCl₃)

6,1 (s, 4H , Olefinische H)

7,0 -7,8 (m, 24 H, arom. H)

MS: m/e: 556 M⁺

9. [2.0.2.0.] (2,2') Naphthalinophan

Das E,E Tetranaphtho [a,c,g,i] dodecen und das ZZ Tetranaphtho-
[a,c,g,i] dodecen werden in getrennten Ansätzen katalytisch
hydriert

28 mg (0,05 mmol) des Olefins (20) werden in 100 ml wasser -
freiem Dioxan gelöst und nach Zugabe von Pd auf Aktivkohle
unter Normaldruck mit H₂ hydriert. Es wird vom Katalysator
abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und aus Toluol
umkristallisiert.

Mesoform: farblose , fluoreszierende Kristalle, Schmp. 360°C

Ausbeute : 27,3 mg d. s. 97 % d. Th.

C₄₄H₃₂ (560,7)

Ber. C 94,25 H 5,75

Gef. C 94,59 H 5,0

¹H - NMR 2,8, 2,9, (d, J = 5 Hz , 8H, CH₂)

6,6 -7,6 (m, 24 H, arom. H)

MS: m/e: 560 M⁺

Racemat;

Ausbeute: 27,6 mg d.s. 98 % d. Th.

farblose Kristalle, fluoreszierend, Schmp. 360°C

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}$ (560,7)

Ber. C 94,25 H 5,75

Gef. C 94,63 H 5,60

^1H -NMR (100 MHz, CDCl_3)

2,5 -3,6 (m, 8H, CH_2)

6,8 - 8,0 (m, 24 H, arom. H)

MS: m/e: 560 M^+

10. 1- Brom 2 methylnaphthalin ⁵⁷⁾

Zu einer Lösung von 142 g (1 mol) 2 - Methylnaphthalin in 300 ml CCl_4 werden einige Kristalle J_2 und etwas Fe gegeben und auf 0°C unter Lichtausschluß gekühlt. Unter Rühren werden 160 g (1 mol) in 300 ml CCl_4 zugetropft, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur 5°C nicht übersteigt. Nach Ende der Reaktion rührt man noch eine halbe Stunde weiter, wäscht die Lösung mit 10 % iger NaOH neutral, trocknet über wasserfreiem MgSO_4 und zieht das Lösungsmittel ab. Das Produkt wird anschließend destilliert. Sdp. $152 - 156^{\circ}\text{C}$ (14 Torr)
Ausbeute: 186 g d. s. 84 % d. Th.

11. 1 - Brom - 2 - brommethylnaphthalin.⁵⁸⁾

210 g (0,9 mol) 1 - Brom 2 - methylnaphthalin werden in 250 ml CCl_4 gelöst und mit 160 g (0,9 mol) N -Bromsuccinimid versetzt. Als Starter werden 2 g Azobisisobutyronitril dazugegeben. Sodann wird zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Nach ungefähr 2 h ist die Reaktion beendet. Man gibt noch 250 ml CCl_4 hinzu und filtriert die heiße Lösung vom Succinimid ab. Man wäscht noch einige Male mit kaltem CCl_4 , konzentriert die vereinigten Filtrate, läßt erkalten und saugt die abgeschiedenen Kristalle ab. Schmp. $103 - 105^\circ\text{C}$. Ausbeute: 165 g d. s. 58 % d. Th.

12. 1 - Brom 2- naphthylaldehyd ⁵⁹⁾

90 g (0,3 mol) 1 - Brom 2- brommethylnaphthalin werden in 400 ml CHCl_3 gelöst und 46,5 g Urotropin werden in mehreren Portionen zu der siedenden Lösung gegeben. Das ausgefallene Salz wird abfiltriert und in 460 ml 50 % Essigsäure 1h zum Sieden erhitzt. Anschließend werden 105 ml HCl cc. hinzugegeben und weiter 5 min zum Sieden gebracht. Der Aldehyd kristallisiert beim Abkühlen aus. Ausbeute: 41 g d. s. 58 % d. Th. Schmp. 120°C

13. 1- Brom 2- naphthoesäure ⁵⁹⁾

Eine Lösung von 25 g (0,106 mol) 1- Brom 2- naphthylaldehyd in 600 ml Aceton wird in einem 2l Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler auf $60 - 68^\circ\text{C}$ erhitzt und eine ca 80°C heiße wässrige Lösung von 32 g KMnO_4 in 750 ml H_2O während einer halben Stunde in Portionen von 50 ml hinzugegeben.

Man erwärmt noch eine halbe Stunde weiter und leitet sofort SO_2 ein bis alles MnO_2 verschwunden ist. Man kippt nun die klare Lösung in 3,5 l Wasser und saugt die ausgefallene Säure ab.
Ausbeute: 23,2 g d. s. 87 % d. Th. Schmp. 189°C

14. 1- Brom 2- naphthoesäuremethylester.⁶⁰⁾

125,5 g (0,5 mol) 1- Brom 2- naphthoesäure und 80 g Methanol abs. werden mit 10 g H_2SO_4 cc. versetzt und 5 h unter Hinzufügen von weiteren 400 ml Methanol abs. unter Rückfluß und Feuchtigkeitssausschluß gekocht. Danach wird die Hauptmenge des Methanols abdestilliert und der Rückstand in die fünffache Menge Eiswasser gegossen. Sofort fällt der Ester in Form farbloser Kristalle aus. Ausbeute: 118 g d.s. 89 % d. Th. Schmp. 58°C .

15. 1,1- Dinaphthyl 2,2'- dicarbonsäuredimethylester.⁵⁹⁾

26,5 g (0,1mol) 1-Brom 2-naphthoesäuremethylester werden mit 12,7 g (0,2mol) feinverteiltem , oberflächenaktiven Cu -Pulver versetzt und auf $270 - 280^\circ\text{C}$ erhitzt. Das noch heiße Gemenge wird mit Toluol extrahiert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Abkühlen Kristalle ab. Nach Einengen des Filtrates kommt es zu einer Nachfällung. Umkristallisation erfolgt aus Ethanol.
Ausbeute: 14,5 g d. s. 78 % d. Th. Schmp 158°C

16. 1,1'Dinaphthyl 2,2'dicarbonsäure⁵⁹⁾

Man erwärmt 37 g (0,1 mol) 1,1'Dinaphthyl 2,2'dicarbonsäuredimethylester mit 11 20 % iger methanolischer KOH 5 h unter Rückfluß. Beim Abkühlen scheiden sich farblose kristalle des Dikaliumsalzes der Säure ab.

Man gibt nun soviel methanolische H_2SO_4 hinzu, bis ein pH von 1-2 erreicht ist, und kippt die Mischung in die 3 -5 fache Menge Eiswasser. Sofort fällt die Säure flockig aus. Man saugt ab und kristallisiert aus Ethanol um. Die Säure fällt in solvatisierter Form an und kann durch mehrstündiges Trocknen bei $60^\circ C$ im Hochvakuum wasserfrei erhalten werden.

Schmp. $272^\circ C$. Ausbeute 90 %

17. Racematspaltung.⁵⁹⁾

Zu 46,8 g (1 mol) 1,1'Dinaphthyl 2,2'dicarbonsäure, die vorher desolvatisiert wurde gibt man 312 ml Ethanol abs. und 390 ml Ether abs. Anschließend fügt man 44,3 g (1 mol) wasserfreies Chinin hinzu. Man läßt die Lösung mehrere Tage bei $4^\circ C$ stehen. Es fällt ein farbloses Salz aus, das mehrmals aus Ethanol umkristallisiert wird. Schmp. $178^\circ C$

$[\alpha]_{546}^{23} - 103,5^\circ$ $[\alpha]_{579}^{23} - 89,8^\circ$ (c: 1,01 in Aceton)

18. (-) 1,1'Dinaphthyl 2,2'dicarbonsäure⁵⁹⁾

Eine Lösung des schwerer löslichen Chininsalzes in $CHCl_3$ (3,5 g in 35 ml) wird 3 mal mit n - KOH ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden mit $CHCl_3$ gewaschen und in HCl verd. gegossen. Die ausgefallene Säure wird aus wässrigem Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 1,6 g

$[\alpha]_{546}^{22} - 125,2^\circ$ $[\alpha]_{579}^{22} - 108,6^\circ$

(c: 1,023 in 0,1 n NaOH)

19. (-) 2,2'Bis (hydroximethyl) 1,1'dinaphthyl ⁵⁹⁾

Die optisch aktive 1,1'Dinaphthyl 2,2'dicarbonsäure wird in Ether gelöst (12 g un 400 ml) und 5,1 g (4 mol) LiAlH_4 dazugegeben. Die Mischung wird 1,5 h unter Rückfluß erhitzt. Dann gibt man Essigester hinzu, sodann Wasser und schließlich 2n H_2SO_4 . Die etherische Lösung wird separiert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute: 9,1 g d. s. 85 % d. Th. Schmp. 168°C .

$[\alpha]_{546}^{23} -83^\circ$ $[\alpha]_{579}^{23} - 72, 3^\circ$ (c: 0,9811 in Aceton)

20. (-) 2,2'Bis (brommethyl) 1,1'dinaphthyl ⁵⁹⁾

Das (-) 2,2'Bis (hyhroximethyl) 1,1'dinaphthyl (7,85 g) wird in siedendem Eisessig gelöst (195 ml) und 60 ml 48 % ige HBr hinzugefügt. Die Lösung ist zunächst klar und nach einigen Minuten scheiden sich Kristalle ab. Es werden noch 40 ml ~~HBr~~ hinzugegeben und 7 min weitergekocht. Nach dem Abkühlen werden die farblosen Kristalle abgesaugt und aus Butanon (2) umkristallisiert. Schmp. 185°C . $[\alpha]_{546}^{22} -199,1^\circ$

$[\alpha]_{579}^{22} - 169,4^\circ$ (c: 1,095 in C_6H_6)

21. (-) 2,2'Bis (mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl

Das (-) 2,2'Bis (brommethyl) 1,1'dinaphthyl wird mit Thioharnstoff zum Bisisothiuroniumsalz umgesetzt, und analog dem racemischen Ansatz (Abschnitt D3) zum Mercaptan weiterverarbeitet.

Schmp. 100°C (racemisch 97°C) Ausbeute: 59 % (racemisch 29 %)

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (346,5)

Ber. C 76,26 H 5,24

Gef. C 76,21 H 5,16

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3)

1,50 , 1,65, 1,80 (t, J = 8Hz, 2H, SH)

3,4 , 3,6, (d, J = 8Hz, 4H, CH_2)

7,0 -8,1 (m, 12 H, arom. H)

MS: m/e: 346 M^+

$[\alpha]_{578}^{22} -174,5^\circ$ $[\alpha]_{546}^{22} -202,2^\circ$ (c: 0,675 in CHCl_3)

22. (-) 2,19 Dithia [3.0.3.0.] (2,2') Naphthalinophan

Der Ringschluß wird analog der Reaktion mit racemischen Verbindungen durchgeführt. (Abschnitt D 5). Man erhält kein Gemisch aus Diastereoisomeren, sondern eindeutig in 57 % Ausbeute den optisch aktiven Thioether. Schmp. 230°C (racemisch 264°)

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{S}_2$ (624,9)

Ber. C 84,58 H 5,16

Gef. C 83,37 H 4,89

^1H - NMR (60 MHz, CDCl_3)

2,8 -4,3 (AB, J = 14 Hz, 8H, CH_2)

6,8 -7,8 (m, 24 H, arom. H)

MS: m/e: 624 M^+

$[\alpha]_{578}^{22} -938,6^\circ$ $[\alpha]_{546}^{22} -1101^\circ$

(c: 0,795 in CHCl_3)

23. E,E Tetranaphtho [a,c,g,i] cyclododecen

Der optisch aktive Thioether wird analog der racemischen Verbindung zum Sulfon oxidiert und der Ramberg - Bäcklund - Reaktion unterzogen (Abschnitt D 8, D9). Man erhält
(-) E,E Tetranaphtho [a,c,g,i] cyclododecen. Schmp. 360°C

$C_{44}H_{28}$ (556,7)

Ber. C 94,93 H 5,06

Gef. C 94,60 H 4,88

1H - NMR (100 MHz, $CDCl_3$)

6,1 (s, 4H, olefinische H)

7,0 - 7,8 (m, 24 H, arom. H)

MS: m/e: 556 M^+

$[\alpha]_{578}^{22} - 1756,5^\circ$ $[\alpha]_{546}^{22} - 2134,18^\circ$

(c: 0,1 in $CHCl_3$)

24. (-) [2.0.2.0.] (2,2') Naphthalinophan.

Analog dem racemischen Olefin wird die optisch aktive Substanz katalytisch hydriert (Abschnitt D 9) Schmp. 360°C

$C_{44}H_{32}$ (560,7)

Ber. C 94,25 H 5,75

Gef. C 94,26 H 5,24

1H - NMR (100 MHz, $CDCl_3$)

2,5 - 3,6 (m, 8H, CH_2)

6,8 - 8,0 (m, 24H, arom. H)

MS: m/e: 560 M^+

$$[\alpha]_{546}^{22} \quad -1404^{\circ} \quad [\alpha]_{436}^{22} \quad -3150^{\circ}$$

(c: 0,05 in CHCl_3)

25. Chromatographische Racematspaltung einiger Cyclophane

25.1. Herstellung von Cellulosetriacetat.⁶¹⁾

200 g aktiviertes Cellulosepulver (z. B. Avicel^R), 4 l Benzol, 800 ml Eisessig , 6 ml Perchlorsäure (60 %) und 800 ml Acetanhydrid werden in dieser Reihenfolge zusammengegeben und bei 35°C 3 Tage gerührt. Die durchscheinende Suspension wird dann abgesaugt (Nutsche möglichst groß wählen) und der Rückstand in 5 l Methanol verteilt. Nach 24 h entfernt man das überstehende Lösungsmittel und saugt erneut ab. Beim Trocknen entstehen hellbraune, spröde Massen, die sich leicht zerstoßen lassen. Eine Trocknungstemperatur von mehr als 50 °C ist zu vermeiden. (Zersetzung). Anschließend wird das Cellulosetriacetat in einer elektrischen Kaffeemühle zermahlen und in einem Prüfsieb ausgesiebt. Als Säulenfüllung wurde eine Korngröße von 56 - 90 μ verwandt.

25.2. Versuchsbedingungen:

Säule aus Glas mit Temperiermantel 40 x 3,1 cm. Proben: 100 mg
Fließmittel: Benzol 300 ml/h T = 20°C, mikrokristalline Triacetylcellulose (Trockengewicht: 140 g) Kornfraktion 56 - 90 μ . Polarimeter Perkin - Elmer 141 mit Drehwertschreiber. Fraktionssammler (25 ml). Das Cellulosetriacetat wird 15 min bei 80°C in Ethanol gequollen, bevor bei Raumtemperatur das Fließmittel ausgetauscht wird.

25.3. Optische Anreicherung einiger Cyclophane mit Hilfe
der chromatographischen Racematspaltung.

Der Thioether (25), das Olefin (26) und der Kohlenwasserstoff (27) wurden an einer Säule mit Cellulosetriacetat als Sorbens und Benzol als Fließmittel teilweise in ihre optischen Antipoden gespalten.

Es ergaben sich folgende Drehwerte:

Thioether (25)

1. Fraktion: $[\alpha]_{365}^{22} - 7^{\circ}$

2. Fraktion: $[\alpha]_{365}^{22} + 3,2^{\circ}$

Diölefin (26)

1. Fraktion: $[\alpha]_{365}^{22} + 68,3^{\circ}$

2. Fraktion: $[\alpha]_{365}^{22} - 12,5^{\circ}$

Kohlenwasserstoff (27)

1. Fraktion: $[\alpha]_{365}^{22} + 38,2^{\circ}$

2. Fraktion: $[\alpha]_{365}^{22} - 12,2^{\circ}$

26. Racemisierungsversuche

Es wurde versucht sowohl die präperativ optisch aktiv dargestellten Naphthalinophane. (22) (23) (24), als auch die chromatographisch optisch aktivierten Cyclophane (25), (26) (27) zu racemisieren.

Versuchsbedingung: 10 mg der jeweiligen Substanz werden in 20 ml o- Xylol gelöst und eine bestimmte Zeit bei 100°C bzw. 140°C behandelt. Anschließend wird die Abnahme der spezifischen Drehung ermittelt und hieraus die Geschwindigkeitskonstante berechnet.

Die Naphthalinophane racemisieren auch nach einer Zeit von 10^4 min und einer Temperatur von 140°C nicht, woraus sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k < 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ ergibt, während die Cyclophane mit folgenden Geschwindigkeitskonstanten racemisieren:

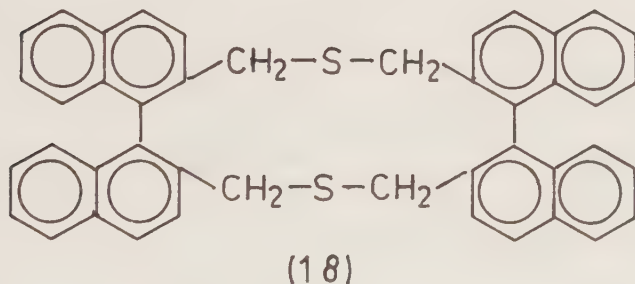
Thioether (25) $k < 2 \text{ min}^{-1}$

Diolefin (26) $k = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

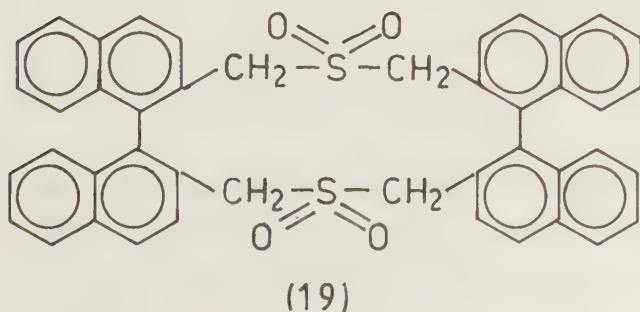
Kohlenwasserstoff (27) $k = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

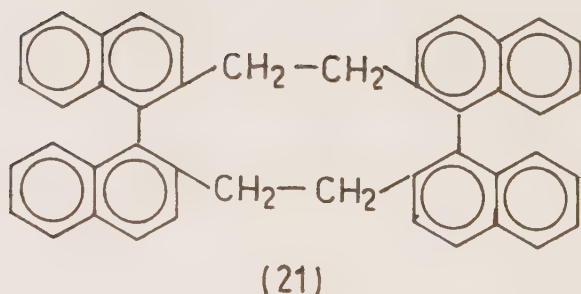
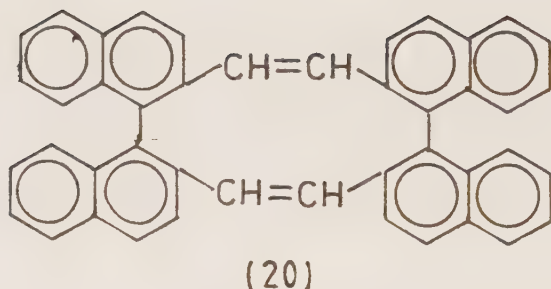
E. ZUSAMMENFASSUNG

Setzt man 2,2'Bis(brommetny) 1,1'dinaphthyl mit 2,2'Bis - (mercaptomethyl) 1,1'dinaphthyl unter HCl - Abspaltung um,so erhält man einen cyclischen Thioether (18), der auf Grund seiner zwei Chiralitätselemente (die beiden Binaphthylachsen) in zwei Diastereoisomeren,nämlich als Racemat und als Mesoform vorkommt. Die beiden Diastereoisomeren lassen sich chromatographisch trennen.



In getrennten Ansätzen lassen sich hieraus als Folgeprodukte die Sulfone (19), Diolefine (20) und die Kohlenwasserstoffe (21) herstellen.





Die gezielte Synthese aus (-) 2,2'-Bis (brommethyl) 1,1'-dinaphthyl und (-) 2,2'-Bis (mercaptomethyl) 1,1'-dinaphthyl liefert den optisch aktiven Thioether und die optisch aktiven Folgeprodukte. Durch Vergleich der ^1H -NMR Spektren der optisch aktiven Verbindungen mit denen der racemischen konnten die Strukturen geklärt werden.

Da die analogen Diphenylverbindungen (Cyclophane) präparativ nicht optisch aktiv zu erhalten sind, wurde hier der Weg der chromatographischen Racematspaltung beschritten.

Anschließende Racemisierungsversuche zeigten, daß die Cyclophane mit sehr kleinen Geschwindigkeitskonstanten racemisieren, während die Naphthalinophane selbst nach 10^4 min und einer Temperatur von 140°C noch keine Racemisierung zeigen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. F. Vögtle, P. Neumann, *Angew. Chem.* 84, 75 (1972)
2. E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*,
Verlag Chemie, Weinheim Bergstraße
3. L. Ruzicka, *Helv. chim. Acta* 9, 499 (1926)
4. W. Baker, J. Mc Omie und J. M. Norman. *J. chem. Soc.* 1114 (1951)
5. E. D. Bergmann und Z. Pelchowicz, *J. Amer. chem. Soc.* 75,
4281 (1953)
6. H. J. Bestmann, D. Ruppert, *Angew. Chem.* 80, 668 (1968)
7. P. Neumann und F. Vögtle, *Chemiker Zeitung*, 98, 138 (1974)
8. P. Neumann und F. Vögtle, *Chemiker Zeitung* 99, 308 (1976)
9. F. Vögtle und P. Neumann, *Synthesis* 85 (1973)
10. L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* 1, 209 (1968)
11. L. A. Paquette in *Mechanism of Molecular Migration*,
Vol 1, Herausgeber B. S. Thyagavajan, New York 1968
12. C. Y. Meyers, A. M. Malte und W. S. Matthews, *J. Amer. Soc.*
91, 7501 (1969)
13. C. Y. Meyers, W. S. Matthews, A. J. Collum und J. C. Branca,
Tetrahedron Lett. 1974, 1105
14. A. Nickon und H. Werstink, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 3914 (1967)
15. L. A. Paquette und L. S. Wittenbrook, *J. Amer. Chem. Soc.*
90, 6783 (1968)
16. F. G. Bordwell und E. Doomes. *J. Org. Chem.* 39, 2526 (1974)
17. E. J. Corey und E. Block. *J. Org. Chem.* 34, 1233 (1969)
18. L. A. Paquette und R. W. Houser, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3870
(1969)
19. H. J. Martel und M. Rasmussen, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3834
20. S. E. Potter und I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*
1973, 520

21. E. Doomes und R.M. Beard, Tetrahedron Lett. 1976, 1243
22. E. B. Kyba, K. Koga, L.Sousu, M.G. Siegel und D.J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2692 (1973)
23. D.M. Hall und E.E. Turner. J. Chem. Soc. 1246 (1955)
24. A. Lüttringhaus, U. Hess, H.J. Rosenbaum, Zeitschrift für Naturforschung, 1296 (1967)
25. Diss. W. Schaper, Erlangen 1977
26. I. Shanak, E.D. Bergmann, J. Chem. Soc. 1005 (1966)
27. A. Lüttringhaus. H. J. Rosenbaum, Monatshefte der Chemie 98, 1324 (1967)
28. A. Lüttringhaus, S. Kabuß, W. Maier, H. Friebohn, Zeitschrift für Naturforschung 16b, 761 (1961)
29. S. Kabuß, A. Lüttringhaus, H.G. Schmid und R. Mencke, Tetrahedron Lett. 719 (1966) Zeitschrift für Naturforschung 21b, 320 (1966)
30. G. B. Kistiakowsky und W. R. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1043 (1936)
31. F. G. Bordwell und B.B. Jarvis, J.Amer. Chem. Soc. 95, 3585 (1973)
32. G. Stork und A. W. Burgstahler, J. Amer. Chem. Soc. 77 5068 (1955)
33. E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen S 182 Verlag Chemie, Weinheim Bergstraße 1966
34. G.H. Christie und J. Kenner, J. Chem. Soc. 121, 614 (1922)
35. R. Kuhn und K. Freudenberg, Stereochemie F. Deuticke Verlag Leipzig - Wien (1933)
36. R.S. Cahn, C.K. Ingold und V. Prelog, experientia 12, 81 (1956)
37. E. Sakellarios und Th. Kyrinis, Ber. dtsh. chem. Ges. 57 322 (1929)
38. H. Gilman und H.H. Parker, J. Amer. Chem. Soc. 46 , 2823 (1924)

39. Diss. W. Both, Erlangen 1972
40. E. D. Berman und J. Sumszkowicz, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5153 (1951)
41. D.M. Hall und E.E. Turner. J.Chem. Soc. 1246 (1955)
42. D.D. Pitts, M. Siegel und K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6036 (1958)
43. K. Mislow und F. A. Mc Ginn, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6036 (1958)
44. K. Mislow, V. Prelog und H. Scherrer, Helv. Chim. Acta, 41, 1410 (1958)
45. Übersicht K. Mislow. Angew. Chem. 70, 687 (1958)
46. H. Akimoto, T. Shioiri, Y. Jitaka und S. Yamada, Tetrahedron Lett. 97, (1968)
47. A. Lüttringhaus und D. Berrer, Tetrahedron Lett. 10, (1959)
48. G. Blaschke, Angew. Chem. 83, 547 (1971)
49. H. Krebs, J.A. Wagner und J. Diewald, Chem. Ber. 89, 1875 (1956)
50. R. K. Haynes, H. Hess und H. Musso, Chem. Ber. 107, 3733 (1974)
51. G. Hagel und R. Hagel, Chromatographia, 9, 62 (1976)
52. H. Staudinger und W. Döhle, J. Prakt. Chem. 161, 219 (1942)
53. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie. 3. Aufl. S270, Vieweg Braunschweig 1950
54. E. Hassemann und R. Werner in Methoden der organischen Chemie (Houben - Weyl - Müller)
55. G. Hesse und R. Hagel, Liebigs Ann. Chem 996 (1976)
56. C. E. Dalgliesh, J. Chem. Soc. 3940 (1952)
57. R. Adams und L.O. Binder, J Amer. Chem. Soc. 2774, (1941)
58. Newman und Kosak, J. Org. Chem. 14, 375 (1949)
59. D.M. Hall und E.E. Turner ,J Chem Soc. 1246 (1955)
60. Organikum, 9. Auflage 441, (1970)
61. Diss. R. Hagel, Erlangen (1976)

Lebenslauf

Hans Gottfried Holzmann

geboren: 7. Dezember 1942 in Bamberg, als Sohn der
Eheleute Michael und Katharina Holzmann.

Volksschule: 1948 bis 1953

Gymnasium: 1953 bis 1957 in Schwabach
1957 bis 1963 Martin-Behaim-Gymnasium
Nürnberg.

Reifeprüfung: 17. 7. 1963

Studium: Beginn des Chemiestudiums im WS 1963/64 an
der Universität Erlangen-Nürnberg.

Dipl.-Chem.

Vorprüfung: WS 1966/67

Dipl.- Chem.

Hauptprüfung: SS 1972

Während des Studiums war ich mehrmals im Forschungszentrum
der Siemens AG tätig.

Durch Nebentätigkeit und Krankheit mehrmals unterbrochen
entstand die Diplomarbeit im wesentlichen in der Zeit von
Oktober 1975 bis Juli 1976.

In der Zeit vom 1.6. 1979 bis 31.1.1980 war ich als Aushilfs-
angestellter bei der Landesgewerbeanstalt Bayern als Sach-
bearbeiter eines Forschungsauftrages des Umweltbundesamtes
beschäftigt.

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197